

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2001年10月11日 (11.10.2001)

PCT

(10)国際公開番号
WO 01/74962 A1

(51)国際特許分類⁷: C09J 163/00,
7/00, H01L 21/52, 23/14, H05K 3/34

(21)国際出願番号: PCT/JP01/02716

(22)国際出願日: 2001年3月30日 (30.03.2001)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2000-101253 2000年3月31日 (31.03.2000) JP
特願2000-101254 2000年3月31日 (31.03.2000) JP
特願2001-074268 2001年3月15日 (15.03.2001) JP
特願2001-078587 2001年3月19日 (19.03.2001) JP

ガーデンB101 Ibaraki (JP). 西山雅也 (NISHIYAMA, Masaya) [JP/JP]; 〒300-3254 茨城県つくば市鹿島台5-9 セジュール鹿島台102 Ibaraki (JP). 松崎隆行 (MATSUZAKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西2-5 C-15-205 Chiba (JP). 宇留野道生 (URUNO, Michio) [JP/JP]; 〒266-0016 千葉県千葉市緑区椎名崎町479 Chiba (JP). 鈴木雅雄 (SUZUKI, Masao) [JP/JP]; 〒305-0035 茨城県つくば市松代3-18-2 松代レジデンスI203 Ibaraki (JP). 岩倉哲郎 (IWAKURA, Tetsuro) [JP/JP]; 〒300-3261 茨城県つくば市花畠1-15-18 紫峰寮B-408 Ibaraki (JP). 島田 靖 (SHIMADA, Yasushi) [JP/JP]; 〒300-2655 茨城県つくば市島名664 Ibaraki (JP). 田中裕子 (TANAKA, Yuuko) [JP/JP]; 〒304-0031 茨城県下妻市高道祖2637-1 サンビル6-102 Ibaraki (JP). 栗谷弘之 (KURIYA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒308-0000 茨城県下館市幸町3-28-12 Ibaraki (JP). 住谷圭二 (SUMIYA, Keiji) [JP/JP]; 〒312-0063 茨城県ひたちなか市田彦1313-2 Ibaraki (JP).

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 富山健男 (TOMIYAMA, Takeo) [JP/JP]; 〒305-0035 茨城県つくば市松代3-4-1 松代ハウスB-408 Ibaraki (JP). 稲田禎一 (INADA, Teiichi) [JP/JP]; 〒305-0035 茨城県つくば市松代3-4-1 松代ハウスB-108 Ibaraki (JP). 安田雅昭 (YASUDA, Masaaki) [JP/JP]; 〒305-0035 茨城県つくば市松代3-4-1 松代ハウスA-305 Ibaraki (JP). 畠山恵一 (HATAKEYAMA, Keiichi) [JP/JP]; 〒305-0035 茨城県つくば市松代3-4-1 松代ハウスB-209 Ibaraki (JP). 長谷川雄二 (HASEGAWA, Yuuji) [JP/JP]; 〒305-0000 茨城県つくば市筑穂3-15-4 イーグル

(74)代理人: 弁理士 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目22番12号 SVAX TSビル Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): KR, SG, US.

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54)Title: ADHESIVE COMPOSITION, METHOD FOR PREPARING THE SAME, ADHESIVE FILM USING THE SAME, SUBSTRATE FOR CARRYING SEMICONDUCTOR AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54)発明の名称: 接着剤組成物、その製造方法、これを用いた接着フィルム、半導体搭載用基板および半導体装置

WO 01/74962 A1

(57)Abstract: An adhesive composition characterized in that it comprises (a) an epoxy resin, (b) a curing agent and (c) a high molecular weight compound having a weight average molecular weight of 100,000 or more, wherein, when A represents the total weight of the epoxy resin (a) and the curing agent (b) and B represents the weight of the high molecular weight compound (c), the ratio A/B is more than 1 and not more than 10; an adhesive composition characterized in that the components thereof are separated into a sea phase and island phases in a cross section after curing, wherein, when X represents the area of the sea phase and Y represents the area of the island phases, the ratio X/Y is 0.1 to 1.0; an adhesive film comprising any of the above adhesives formed into a film; an adhesive film for connecting a semiconductor chip with a substrate for carrying a semiconductor or with another semiconductor chip, characterized in that the adhesive film can fix them with a pressure of 0.01 to 0.5 MPa while heating; a substrate for carrying a semiconductor having the adhesive film on the surface thereof to carry a chip; and a semiconductor device which uses the adhesive film or the substrate for carrying a semiconductor.

[続葉有]



(57) 要約:

本発明は、(a) エポキシ樹脂、(b) 硬化剤、および(c) 重量平均分子量が10万以上の高分子量化合物を含み、(a) エポキシ樹脂と(b) 硬化剤の合計重量をAとし、(c) 高分子量化合物の重量をBとしたとき、その比率A／Bが、1を超え10以下である接着剤組成物；硬化した段階での断面において、接着剤組成物の成分が海相と島相の二相に分離しており、かつ海相の面積をXとし、島相の面積をYとすると、その比率X／Yが、0.1～1.0である接着剤組成物；前記接着剤組成物の製造方法；前記接着剤組成物をフィルム状に形成してなる接着フィルム；半導体チップと半導体搭載用基板または半導体チップ同士を接続する接着フィルムであって、0.01～0.5 MPaの圧着圧力で熱圧着し得る接着フィルム；配線基板のチップ搭載面に前記接着フィルムを備える半導体搭載用基板；並びに前記接着フィルムまたは半導体搭載用基板を用いる半導体装置を開示する。

明細書

接着剤組成物、その製造方法、これを用いた接着フィルム、半導体搭載用基板および半導体装置

5

技術分野

本発明は、接着剤組成物、その製造方法、その接着剤組成物を用いた接着フィルム、半導体搭載用基板および半導体装置に関する。さらに詳しくは、半導体搭載用基板に熱膨張係数の差が大きい半導体チップを実装する場合に必要な耐熱性、耐湿性を有し、さらには良好な耐しみ出し性と回路充填性を有するとともに、保存安定性に優れた接着剤組成物、その製造方法、その接着剤組成物を用いた接着フィルム、さらには、圧着時にチップが破壊するがないような小さな圧着圧力で十分に圧着し得る接着フィルム、半導体搭載用基板および半導体装置に関する。

10

15

背景技術

近年、電子機器の発達に伴い電子部品の搭載密度が高くなり、チップスケールパッケージまたはチップサイズパッケージ（以下CSPと略する）と呼ばれる、半導体チップサイズとほぼ同等のサイズを有する半導体パッケージ、あるいは半導体のベアチップ実装など、新しい形式の実装方法が採用され始めている。

20

半導体素子をはじめとする各種電子部品を搭載する実装基板において、最も重要な特性の一つとして、接続信頼性があげられる。そのなかでも、熱疲労に対する接続信頼性は、実装基板を用いた機器の信頼性に直接関係するため、非常に重要な項目である。

25

この接続信頼性を低下させる原因として、熱膨張係数の異なる各種材料を用いることから生じる熱応力が挙げられる。これは、半導体チップの熱膨張係数が約4 ppm/°Cと小さいのに対し、電子部品を実装する配線板の熱膨張係数が1.5 ppm/°C以上と大きいことから、熱衝撃に対して熱ひずみが発生し、その熱ひずみによって熱応力が発生するものである。

これまで、QFPやSOPなどのリードフレームを有する半導体パッケージを実装した基板では、リードフレームの部分で熱応力を吸収して信頼性を保っていた。

しかし、ベアチップ実装では、はんだボールを用いて半導体チップの電極と配線板の配線板パッドを接続する方式、あるいはバンプと称する小突起を作製して導電ペーストで接続する方式を採用しているため、熱応力がこの接続部に集中して接続信頼性を低下させていた。この熱応力を分散させるために、アンダーフィル樹脂を半導体チップと配線板の間に注入させることが有効であることが公知であるが、実装工程を増やし、コストアップを招いていた。また、従来のワイヤボンディングを用いて半導体チップの電極と配線板の配線パッドを接続する方式は、ワイヤを保護するために封止材樹脂を用いて被覆しなければならず、実装工程を増やしていた。

CSPは、他の電子部品と一括して実装できるために、日刊工業新聞社発行の表面実装技術1997-3月号記事「実用化に入ったCSP（ファインピッチBGA）のゆくえ」中の5ページ表1に示されたような各種構造が提案されている。そのなかでも、インターポーザと呼ばれる配線基板にテープやキャリア基板を用いた方式の実用化が進んでいる。これは、前述の表の中で、テセラ社やTI社などが開発している方式を含むものである。これらの構造は、インターポーザを介するために、信学技報CPM96-121、ICD96-160(1996-12)「テープBGAサイズCSPの開発」やシャープ技報第66号(1996-12)「チップサイズパッケージ(Chip Size Package)開発」に発表されているように、優れた接続信頼性を示している。

これらのCSPの半導体チップとインターポーザ配線基板との間には、それぞれの熱膨張差から生じる熱応力を低減するような接着フィルムが使われることが好ましい。この接着フィルムには、当然のことながら、耐湿性や高温耐久性も要求される。さらに、製造工程管理のしやすさから、フィルムタイプの接着フィルムが求められている。

これらの接着フィルムには、熱応力の緩和作用、耐熱性および耐湿性に加えて、製造プロセスの上からは、半導体チップに設けられた電気信号を出力するための

電極部分に接着剤が流出してこないことが必要であり、また、貫通孔付き配線基板を用いた場合には、貫通孔から接着剤が流出してこないことが必要である。これは、電極部分に接着剤が流出すると電極の接続不良が発生し、また貫通孔から接着剤が流出した場合には金型を汚染して、不良発生の原因となるからである。

5 さらに、回路と接着剤との間に空隙があると、耐熱性、耐湿性の低下が起こりやすいので、配線基板に設けられた回路との間に空隙を残してはならない。

フィルムタイプの接着剤は、フレキシブルプリント配線板等で用いられており、アクリロニトリルブタジエンゴムを主成分とする系が多く用いられている。

プリント配線板材料として耐湿性を向上させたものとして、特開昭 60-
10 243180号公報に、アクリル系樹脂とエポキシ樹脂とポリイソシアネートと無機フィラーとを含む接着剤が開示されており、また特開昭 61-
138680号公報には、アクリル系樹脂とエポキシ樹脂と分子中にウレタン結合を有する両末端が第1級アミン化合物と無機フィラーとを含む接着剤が開示されている。

15 しかし、これらの接着剤は、高温で長時間処理した後の接着力の低下が大きいことや、耐電食性に劣ることなどの欠点があった。特に、半導体関連部品の信頼性評価で用いられる PCT（プレッシャークッカーテスト）処理の厳しい条件下で耐湿性試験を行った場合の劣化が大きかった。

また、これらプリント配線板関連材料としての接着剤を用いて半導体チップを配線基板に実装する場合には、半導体チップとインターポーラとの熱膨張係数の差が大きいので、リフロー時にクラックが発生し易く、このため接着フィルムを使用できなかった。また、温度サイクルテストや PCT 処理などの厳しい条件下での耐湿性試験を行った場合の劣化が大きく、接着フィルムを使用するには、問題が多かった。

25 一方、高温で長時間処理した後であっても、接着力の低下が小さい接着剤として、反応性を有するアクリルゴムまたはアクリロニトリルブタジエンゴムをエポキシ樹脂と混合した接着剤が提案されている。この反応性ゴム系接着剤としては、特開平 3-181580 号公報に示されるように、カルボキシル基と、ヒドロキシル基またはエポキシ基を含有したアクリルエラストマーと、アルキルフェノー

ルと、エポキシ樹脂と、イミダゾリウムトリメリテートとを含む接着剤組成物であり、フレキシブル印刷配線板のベースフィルムに銅箔を接着する分野に用いられている。

フィルムタイプの半導体関連部品の接着剤として、本発明者らは、特開
5 2000-154361号公報などで、室温付近での弾性率を低くした接着フィルムを使用することにより、半導体チップと配線基板との熱膨張差に基づく加熱冷却時に発生する熱応力を緩和させることができ、そのため、リフロー時にクラックの発生を抑え、また温度サイクル試験後にも破壊が認められず、耐熱性に優れる反応性ゴム系接着剤を見出している。

10 しかしながら、反応性ゴムを使用すると、フィルムタイプの接着剤、あるいはそれを用いた接着部材として保管する際、ゴムの反応性ゆえに経時変化を起こし易く、流動性、接着性が失われるという問題があった。そのため、通常は、これらのフィルムおよび接着部材は、冷蔵あるいは冷凍保管を余儀なくされ、また購入後早期に使用しなければならず、その取り扱い性に問題があった。

15 反応性ゴム系接着剤におけるゴムの反応性を抑え、保存安定性を向上させる方法として、カプセル型潜在性硬化剤が使用される場合がある。しかし、本発明が目的とするCSP用途に使用される接着フィルムの場合には、最終的な半導体チップと実装基板との接続・接着硬化を行う前に、ポリイミドなどの基材や半導体チップにラミネートする際に数回の熱処理を受けるので、上記のカプセル型潜在性硬化剤ではカプセルが溶け、このため使用できないという問題があった。

20 しかしながら、今後、耐熱性や耐リフロー性に対する要求が厳しくなった場合、高温時のピール強度および高温時の弾性率を高めるなどして、より高いレベルの耐熱性、耐湿性を付与する必要がある。また、接着剤のしみ出し性が大きいと、電極の接続不良や金型を汚染するなどの不良原因が発生するので、この課題を解決する必要がある。さらに保存安定性が良好でないと、接着フィルムを冷蔵または冷凍保管を余儀なくされ、あるいは購入後早期に使い切る必要があるため、その取り扱い性および生産における柔軟性を阻害するなどの問題があり、この課題も解決する必要がある。

一方、半導体チップと外部接続部材または半導体チップ同士の接着に接着フィ

ルムを用いる方法としては、個片圧着方法またはウェハ裏面貼付圧着方法などがある。

個片圧着方法は、フィルム打ち抜き機構と熱圧着機構とを兼備したフィルム圧着機を用い、まず金型でシート状またはリール状の接着フィルムを所定の大きさに打ち抜き、これを外部接続部材の所定位置に仮圧着する。次に圧着治具を用いて、接着フィルムを熱圧着する。さらに、半導体チップを接着フィルムの上に位置させした後、熱圧着することによって、外部接続部材と半導体チップとを接着する。

ウェハ裏面貼付圧着方式は、半導体チップが形成されたウェハの裏面に、接着フィルムを加熱加圧ラミネート法などにより貼り付け、次ぎにダイシングテープをラミネートした後、ウェハおよび接着フィルムを一体に切断する。さらに、ダイシングテープを剥離し、接着フィルム付き半導体チップとし、これを配線付き外部接続部材や別の半導体チップに熱圧着する。

いずれの圧着方式においても、チップ裏面が外部接続部材側に位置するフェイスアップ構造の場合、チップ面側から治具を用いて加圧圧着するので、チップの破壊を防ぐために小さな圧着圧力で圧着する必要がある。特に近年、半導体チップの薄型化、積層化の傾向に伴い、これまでよりも小さな圧着圧力および低い温度で圧着する必要がある。

一方、外部接続部材は、ポリイミドなどのフィルム基板やBT樹脂などの剛性に富む基板からなる基材に配線層が形成された構造である。配線層が半導体チップ側または外部接続端子部側に配置されている構造と、基板両面側に配置されている構造とに分類される。配線層が半導体チップ側に配置されているサーキットイン構造では、接着フィルムを圧着する外部接続部材表面に、配線層のパターンによる5～20 μm 程度の凹凸が存在する。

しかし、従来の接着フィルム、たとえば、特開2000-256628号公報に開示された接着フィルムでは、圧着圧力が0.5～3.0MPaにおいては、凹凸への充填性が良好であるが、圧着圧力が0.5MPaを下回ると、接着フィルムの充填が十分に行なわれず、接着界面に空隙（ボイド）が残存する。このような接着界面の空隙は、耐熱性および耐湿性などの信頼性を低下させるので、圧着圧

力が0.5 MPa以下の圧着圧力は、これまで採用されていなかった。

圧着時の空隙の発生は接着フィルムの流動性に依存するので、圧着温度での溶融粘度を小さくすることにより、空隙の発生を防止することができる。しかし、溶融粘度が小さ過ぎると、チップ圧着時に、接着フィルム端部から接着組成物の過剰なはみ出しが生じ、リード端子部のボンディング不良を引き起こす問題がある。また、ウエハ裏面貼付圧着方法の場合、接着フィルムをウエハにラミネートする際にも、過剰なはみ出しが生じて、ウエハ表面やラミネート装置を汚染させることになる。さらに、圧着プロセスでの作業性に関しても、個片圧着方式では、接着フィルムが打ち抜き金型や搬送路に付着する問題が、また、ウェハ裏面貼付圧着方式では、ダイシングテープとの剥離性が困難であるという問題があった。

したがって、従来の接着フィルムでは、小さな圧着圧力で、圧着性と作業性を両立させることができなかった。

本発明の目的は、半導体搭載用基板に熱膨張係数の差が大きい半導体チップを実装する場合に、必要な耐熱性、耐湿性を有するとともに、良好な耐しみ出し性と回路充填性を有し、また保存安定性に優れる接着剤組成物、その製造方法、その接着剤組成物を用いた接着フィルム、半導体搭載用基板および半導体装置を提供することである。

本発明はまた、半導体チップとこれを支持する配線付き外部接続部材または半導体チップ同士を接続する接着フィルムにおいて、0.01～0.5 MPaの圧着圧力で熱圧着し得る、圧着性および圧着作業性に優れる半導体チップ接続用接着フィルムを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明の接着剤組成物は、(a) エポキシ樹脂、(b) 硬化剤、および(c) 重量平均分子量が10万以上の高分子量化合物を含み、(a) エポキシ樹脂と(b) 硬化剤の合計重量をAとし、(c) 高分子量化合物の重量をBとしたとき、その比率A/Bが、1を超え10以下であることを特徴とするものである。本発明の接着剤組成物は、さらに、必要に応じて(d) フィラーおよび/または硬化促進剤を含有していてよい。

本発明の接着剤組成物は、また、60°C熱処理後の樹脂フロー量の半減期（H、時間）と、（a）エポキシ樹脂と（b）脂硬化剤と（c）高分子量化合物の合計重量（A+B）に対する（c）高分子量化合物の重量（B）の重量分率（ ϕ ）とが、 $H \geq 140 \times \phi^2$ の関係を満たすものである。

5 本発明の接着剤組成物は、（c）高分子量化合物として、エポキシ樹脂と非相溶性である、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有反復単位を0.5～6.0重量%含むアクリル共重合体を用いるのが好ましい。

10 本発明の接着剤組成物は、さらに、硬化した段階での断面において、接着剤組成物の成分が海相と島相の二相に分離しており、かつ海相の面積をXとし、島相の面積をYとすると、その比率X/Yが、0.1～1.0であることを特徴とするものであり、特に、表面における海相の面積比率が、表面から5μmの位置における海相の面積比率よりも大きいものである。

15 本発明の接着フィルムは、半導体チップと半導体搭載用基板または半導体チップ同士を接続する接着フィルムであって、0.01～0.5MPaの圧着圧力で熱圧着し得ることを特徴とするものである。この接着フィルムは、圧着温度での溶融粘度が $5 \times 10 \sim 1 \times 10^5$ Pa·sの範囲にあること；圧着圧力（F）、圧着時間（t）、および圧着温度での溶融粘度（η）が、下記式の関係を満たす条件で熱圧着し得ること；

$$1 \times 10 \leq F \text{ (Pa)} \cdot t \text{ (s)} / \eta \text{ (Pa·s)} \leq 5 \times 10^3$$

または、プローブタック試験法で測定した25°Cでのタック荷重が2～20gfの範囲にあることを特徴とする。

20 本発明の接着フィルムは、また、硬化した段階での断面において、接着剤組成物の成分が海相と島相の二相に分離しており、かつ海相の面積をXとし、島相の面積をYとすると、その比率X/Yが、0.1～1.0であることを特徴とするものであり、表面における海相の面積比率が、表面から5μm位置における海相の面積比率よりも大きい接着フィルムである。

本発明の接着フィルムは、240°Cでのピール強度が50N/m以上、-65～150°Cでの平均熱膨張係数が50～150ppm/°C、または25°Cで20～

2000 MPa および 260 °C で 3 ~ 50 MPa の貯蔵弾性率を有している。

本発明の基材付き接着フィルムは、基材フィルムの片面または両面に、直接または他の層を介して、前記接着フィルムが積層されたものである。

5 本発明の接着フィルム付き半導体搭載用配線基板は、配線基板の半導体チップ搭載面に、前記接着フィルムまたは基材付き接着フィルムを備えたものである。

本発明の接着フィルム付き半導体チップは、半導体チップに、前記接着フィルムまたは基材付き接着フィルムを備えたものである。

10 本発明の半導体装置は、半導体搭載用配線基板の片面または両面に複数個の半導体チップを重ねた構造を有する半導体装置であって、半導体搭載用配線基板と半導体チップの接続または半導体チップ同士の接続に、この接着フィルムまたは基材付き接着フィルムを用いて半導体チップを搭載したものである。

図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の接着フィルムを示す図であり、(a) は接着フィルム単体、
15 (b) はコア材の両面に接着フィルムを貼り付けた場合を示し、図中、1 は接着フィルム、2 はコア材を表す。

第 2 図は、本発明による接着フィルムを用いた半導体搭載用外部接続部材を示す図であり、図中、1 は接着フィルム、3 は配線、4 は外部接続部材を表す。

20 第 3 図は、本発明の接着フィルム付き半導体搭載用外部接続部材に半導体チップを接着した半導体装置を示す図であり、図中、1 は接着フィルム、5 は半導体チップ、6 はボンディングワイヤ、7 は封止用樹脂、8 は外部接続端子（はんだボール）をそれぞれ表す。

第 4 図は、接着フィルムの圧着性に及ぼす圧着圧力 (F) と圧着温度での溶融粘度 (η) との関係を示す図である。

25 第 5 図は、接着フィルムの圧着性およびみ出し性に及ぼす、圧着圧力 (F) および圧着時間 (t) と圧着温度での溶融粘度 (η) との関係を示す図である。

第 6 図は、本発明の接着フィルムにおける、フィルム表面に海相、フィルム内部に島相が多い二相構造の組織を説明する図であり、図中、1 は海相、2 は島相を表す。

発明を実施するための最良の形態

以下において、本発明をさらに詳しく説明する。

本発明において使用される（a）エポキシ樹脂は、硬化して接着作用を呈するものであれば特に限定されない。二官能基以上で、好ましくは分子量が5000未満、より好ましくは3000未満のエポキシ樹脂を使用することができる。たとえば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂やビスフェノールF型エポキシ樹脂などの二官能エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂などを使用することができる。また、三官能以上の多官能エポキシ樹脂、複素環含有エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等、一般に知られているものを使用することもできる。

このような（a）エポキシ樹脂は、市販品として、たとえば、エピコート807、エピコート815）、エピコート825、エピコート827、エピコート828、エピコート834、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1055、エピコート1004、エピコート1004AF、エピコート1007、エピコート1009、エピコート1003F、エピコート1004F（以上、ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名）、DER-330、DER-301、DER-361、DER-661、DER-662、DER-663U、DER-664、DER-664U、DER-667、DER-642U、DER-672U、DER-673MF、DER-668、DER-669（以上、ダウケミカル社製、商品名）、YD8125、YDF8170（以上、東都化成株式会社製、商品名）などのビスフェノールA型エポキシ樹脂、YDF-2004（東都化成株式会社製、商品名）などのビスフェノールF型エポキシ樹脂、エピコート152、エピコート154（以上、ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名）、EPPN-201（日本化薬株式会社製、商品名）、DEN-438（ダウケミカル社製、商品名）などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂、エピコート180S65（ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名）、アラルダイトECN1273、アラルダイトECN1280、アラルダイトECN1299（以上、

チバスペシャリティーケミカルズ社製、商品名)、YDCN-701、YDC
N-702、YDCN-703、YDCN-704(以上、東都化成株式会社製、
商品名)、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、E
OCN-1012、EOCN-1020、EOCN-1025、EOCN-
5 1027(以上、日本化薬株式会社製、商品名)、ESCN-195X、ESC
N-200L、ESCN-220(以上、住友化学工業株式会社製、商品名)など
のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポン1031S、エピコート
10 1032H60、エピコート157S70(以上、ジャパンエポキシレジン株式
会社製、商品名)、アラルダイト0163(チバスペシャリティーケミカルズ社
製、商品名)、デナコールEX-611、デナコールEX-614、デナコール
EX-614B、デナコールEX-622、デナコールEX-512、デナコー
ルEX-521、デナコールEX-421、デナコールEX-411、デナコー
ルEX-321(以上、ナガセ化成株式会社製、商品名)、EPPN501H、
15 EPPN502H(以上、日本化薬株式会社製、商品名)などの多官能エポキシ
樹脂、エピコート604(ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名)、
YH-434(東都化成株式会社製、商品名)、TETRAD-X、TETRAD-C
(以上、三菱ガス化学株式会社製、商品名)、ELM-120(住友化学株式会
社製、商品名)などのアミン型エポキシ樹脂、アラルダイトPT810(チバス
ペシャリティーケミカルズ社製、商品名)などの複素環含有エポキシ樹脂、
20 ERL4234、ERL4299、ERL4221、ERL4206(以上、
UCC社製、商品名)などの脂環式エポキシ樹脂などを使用することができ、こ
れらの1種または2種以上を併用することもできる。

本発明においては、耐熱性の観点から、室温で固体であり、環球式で測定した
軟化点が50℃以上のエポキシ樹脂を使用するのが好ましい。この軟化点が
25 50℃以上のエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂全体の20重量%以上含有される
のが好ましく、より好ましくは40重量%以上であり、さらに好ましくは60重
量%以上である。このようなエポキシ樹脂としては、たとえば、ビスフェノール
A型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポ
キシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、フェノールノボラッ

ク型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビフェノールのジグリシジリエーテル化物、ナフタレンジオールのジグリシジリエーテル化物、フェノール類のジグリシジリエーテル化物、アルコール類のジグリシジルエーテル化物、およびこれらのアルキル置換体、ハロゲン化物、水素添加物などが挙げられる。これらは単独でも、また2種以上を併用してもよく、さらにエポキシ樹脂以外の成分が不純物として含まれていてもよい。

エポキシ樹脂の分子量が大きく、軟化点が50°C以上のエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂とゴムの極性の差が大きく相溶しにくいことから、好ましい。

なお、(a) エポキシ樹脂は、高分子量化合物と非相溶である必要があるが、エポキシ樹脂として2種類以上の樹脂を併用した場合には、それらの混合物と高分子量化合物とが非相溶であればよく、それぞれが非相溶である必要はない。たとえば、軟化点が50°C以上の単独で非相溶性のエポキシ樹脂YDCN703と軟化点が50°C未満の単独で相溶性のエポキシ樹脂エピコート828を組合せた場合、それらを1:0~1:10の重量比で混合したエポキシ樹脂混合物は非相溶性となる。

また、(a) エポキシ樹脂として、臭素化工エポキシ樹脂を用いると、難燃化効果を付与できるので好ましい。臭素化工エポキシ樹脂としては、臭素原子を含む二官能エポキシ樹脂やノボラック型の臭素化工エポキシ樹脂を使用することができる。臭素原子を含む二官能エポキシ樹脂としては、たとえば、YDB-360、YDB-400(東都化成株式会社製、商品名)、ノボラック型の臭素化工エポキシ樹脂としては、BREN-S、BREN-104、BREN-301(日本化薬株式会社製、商品名)などが挙げられる。

本発明において使用する(b) 硬化剤は、エポキシ樹脂を硬化させることができるものであれば、特に限定することなく使用することができる。このような硬化剤としては、たとえば、多官能フェノール類、アミン類、イミダゾール化合物、酸無水物、有機リン化合物およびこれらのハロゲン化物、ポリアミド、ポリスルフィド、三フッ化ホウ素などが挙げられる。

多官能フェノール類は、单環二官能フェノールであるヒドロキノン、レゾルシ

ノール、カテコール、多環二官能フェノールであるビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフタレンジオール類、ビフェノール類、およびこれらのハロゲン化物、アルキル基置換体などが挙げられる。また、これらのフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるフェノールノボラック樹脂、レゾール樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂およびクレゾールノボラック樹脂などのフェノール樹脂などが挙げられる。

特に、吸湿時の耐電食性に優れるため、フェノール樹脂を用いるのが好ましい。フェノールノボラック樹脂としては、バーカムTD-2090、バーカムTD-2131（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）、変性フェノールノボラック樹脂としては、プライオーフェンVH4150、プライオーフェンVH4170（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）、ビスフェノールノボラック樹脂としては、フェノライトLF2882、フェノライトLF2822（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）などが挙げられる。

10

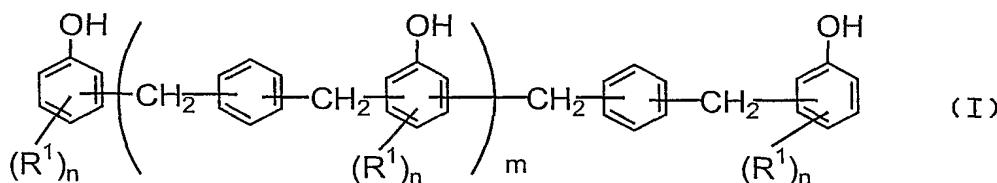
また、樹脂の難燃性向上のために、臭素化エポキシ樹脂と併せて、二官能以上の臭素化フェノール化合物を硬化剤として用いることが好ましい。臭素化フェノール化合物としては、たとえば、テトラブロモビスフェノールAを用いることができ、ファイヤーガードFG2000（帝人化成工業株式会社製、商品名）などが挙げられる。

15

本発明においては、また、水酸基当量150g/eq以上のフェノール樹脂が好ましく使用される。このようなフェノール樹脂としては、上記値を有する限り特に限定されないが、吸湿時の耐電食性に優れることから、ノボラック型あるいはレゾール型の樹脂を用いることが好ましい。

20

上記したフェノール樹脂の具体例として、たとえば、下記一般式（I）：



25

(式中、

R¹は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐アルキル基、環状アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、またはアリール基を表し、nは、1～3の整数を表し、そしてmは、0～50の整数を表す)

5 で示されるフェノール樹脂が挙げられる。このようなフェノール樹脂としては、式(I)の化合物である限り、特に限定されないが、耐湿性の観点から、85°C、85%RHの恒温恒湿槽に48時間投入後の吸水率が2重量%以下であるフェノール樹脂が好ましい。また、熱重量分析計(TGA)で測定した350°Cでの加熱重量減少率(昇温速度: 5°C/min、雰囲気: 窒素)が5重量%未満のものを使用すると、加熱加工時において揮発分が抑制されるので、耐熱性、耐湿性などの諸特性の信頼性が高くなり、また、揮発分による機器の汚染を低減することができる所以、好ましい。

10

式(I)で示される本発明のフェノール樹脂は、たとえば、フェノール化合物と2価の連結基であるキシリレン化合物とを、無触媒または酸触媒の存在下に反応させて得ることができる。

15 上記したようなフェノール樹脂としては、たとえば、ミレックスXL Cーシリーズ、同XLシリーズ(以上、三井化学株式会社製、商品名)などを挙げることができる。

上記フェノール樹脂をエポキシ樹脂と組合せて使用する場合の配合量は、それぞれエポキシ当量と水酸基当量の当量比で0.70/0.30～0.30/0.70となるのが好ましく、0.65/0.35～0.35/0.65となるのがより好ましく、0.60/0.40～0.40/0.60となるのがさらに好ましく、0.55/0.45～0.45/0.55となるのが特に好ましい。配合比が上記範囲を超えると、接着剤にした際、硬化性に劣る可能性がある。

20 式(I)のフェノール樹脂の製造に用いられるフェノール化合物としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-n-プロピルフェノール、m-n-プロピルフェノール、p-n-プロピルフェノール、o-イソプロピルフェノール、m-イソプロピルフェノール、p-イソプロピルフェノール、o-n-ブチル

フェノール、m-n-ブチルフェノール、p-n-ブチルフェノール、o-イソブチルフェノール、m-イソブチルフェノール、p-イソブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、2, 4-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 4, 6-トリメチルフェノール、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、4-メトキシフェノール、o-フェニルフェノール、m-フェニルフェノール、p-フェニルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、o-アリルフェノール、p-アリルフェノール、o-ベンジルフェノール、p-ベンジルフェノール、o-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-ブロモフェノール、p-ブロモフェノール、o-ヨードフェノール、p-ヨードフェノール、o-フルオロフェノール、m-フルオロフェノール、p-フルオロフェノールなどが例示される。これらのフェノール化合物は、単独用いてもよく、二種類以上を混合して用いてもよい。特に好ましくは、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾールなどが挙げられる。

式(I)のフェノール樹脂の製造に用いられる2価の連結基であるキシリレン化合物としては、次に示すキシリレンジハライド、キシリレンジグリコールおよびその誘導体が用いることができる。すなわち、1, 1'-ジクロロ-p-キシリレン、1, 1'-ジクロロ-m-キシリレン、1, 1'-ジクロロ-o-キシリレン、1, 1'-ジブロモ-p-キシリレン、1, 1'-ジブロモ-m-キシリレン、1, 1'-ジブロモ-o-キシリレン、1, 1'-ジヨード-p-キシリレン、1, 1'-ジヨード-m-キシリレン、1, 1'-ジヨード-o-キシリレン、1, 1'-ジヒドロキシ-p-キシリレン、1, 1'-ジヒドロキシ-m-キシリレン、1, 1'-ジヒドロキシ-o-キシリレン、1, 1'-ジメトキシ-p-キシリレン、1, 1'-ジメトキシ-m-キシリレン、1, 1'-ジメトキシ-o-キシリレン、1, 1'-ジエトキシ-p-キシリレン、1, 1'-ジエトキシ-m-キシリレン、1, 1'-ジエトキシ-o-キシリレン、1, 1'-ジ-n-プロポキシ-p-キシリレン、1, 1'-ジ-n-プロポキシ-m-キシリレン、1, 1'-ジ-n-プロポキシ-o-キシリレン、1, 1'-ジイソプロポキシ-p-キシリレン、1, 1'-ジイソプロポキシ-m-キシリレン、1, 1'-ジイソプロポキシ-o-キシリレン、

○-キシレン、1, 1'-ジ-n-ブトキシ-p-キシレン、1, 1'-ジ-n-ブトキシ-m-キシレン、1, 1'-ジ-n-ブトキシ-o-キシレン、
 1, 1'-ジイソブトキシ-p-キシレン、1, 1'-ジイソブトキシ-m-キシレン、1, 1'-ジイソブトキシ-o-キシレン、1, 1'-ジ-tert-
 5 ブトキシ-p-キシレン、1, 1'-ジ-tert-ブトキシ-m-キシレン、1, 1'-ジ-tert-ブトキシ-o-キシレンを挙げることが出来る。これらの内の一
 らの内の一類を単独で、あるいは二種以上を混合して用いられる。なかでも好ましいのは1, 1'-ジクロロ-p-キシレン、1, 1'-ジクロロ-m-キシレン、
 10 1, 1'-ジクロロ-o-キシレン、1, 1'-ジヒドロキシ-p-キシレン、1, 1'-ジヒドロキシ-m-キシレン、1, 1'-ジヒドロキシ-o-キシレン、
 1, 1'-ジメトキシ-p-キシレン、1, 1'-ジメトキシ-m-キシレン、1, 1'-ジメトキシ-o-キシレンである。

上記したフェノール化合物とキシリレン化合物を反応させる際には、塩酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸などの鉱酸類；ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸などの有機カルボン酸類；トリフロロメタンスルホン酸などの超強酸類；アルカンスルホン酸型イオン交換樹脂のような、強酸性イオン交換樹脂類；ペーフルオロアルカンスルホン酸型イオン交換樹脂の様な、超強酸性イオン交換樹脂類（商品名：ナフィオン、Nafion, Du Pont 社製）；天然および合成ゼオライト類；活性白土（酸性白土）類などの酸性触媒を用い、50～250°Cにおいて実質的に原料であるキシリレン化合物が消失し、かつ、反応組成が一定になるまで反応させる。反応時間は原料や反応温度にもよるが、おおむね1時間～15時間程度であり、実際には、GPC（ゲルパーキエーションクロマトグラフィー）等により反応組成を追跡しながら決定すればよい。なお、例外的に、1, 1'-ジクロロ-p-キシレンのようなハロゲノキシリレン誘導体を用いる場合は、対応するハロゲン化水素ガスを生じながら無触媒にて反応が進行するため、酸触媒は必要としない。その他の場合は、酸触媒の存在下において反応が進行し、対応する水またはアルコールが生じる。なお、フェノール化合物とキシリレン化合物との反応モル比は、通常フェノール化合物を過剰に用い、反応後、未反応フェノール化合物を回収する。この

時フェノール化合物の量により平均分子量が決定し、フェノール化合物がより多く過剰にあるほど平均分子量の低いフェノール樹脂が得られる。なお、フェノール化合物部分がアリルフェノールであるフェノール樹脂は、たとえば、アリル化されていないフェノール樹脂を製造し、これにアリルハライドを反応させ、アリルエーテルを経て、クライゼン転移によりアリル化する方法により得ることができる。

アミン類としては、脂肪族あるいは芳香族の第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩および脂肪族環状アミン類、グアニジン類、尿素誘導体などが挙げられる。

これらの化合物としては、N, N-ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 4. 0]-5-ノネン、ヘキサメチレンテトラミン、ピリジン、ピコリン、ピペリジン、ピロリジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリフェニルアミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、テトラメチルアンモニウムアイオダイド、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジシアンジアミド、トリルビグアニド、グアニル尿素、ジメチル尿素などが挙げられる。

イミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2, 4-ジメ

チルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン、ベンズイミダゾール、1-シアノエチルイミダゾールなどが挙げられる。

酸無水物としては、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

有機リン化合物としては、有機基を有するリン化合物であれば特に限定せずに使用でき、たとえば、ヘキサメチルリン酸トリアミド、リン酸トリ（ジクロロプロピル）、リン酸トリ（クロロプロピル）、亜リン酸トリフェニル、リン酸トリメチル、フェニルfosfon酸、トリフェニルfosfin、トリ-n-ブチルfosfin、ジフェニルfosfinなどが挙げられる。

これらの硬化剤は、単独、あるいは、組み合わせて用いることもできる。

これら硬化剤の配合量は、エポキシ基の硬化反応を進行させることができれば特に限定されないが、エポキシ基1モルに対して、0.01～5.0当量の範囲であることが好ましく、0.8～1.2当量の範囲であることがより好ましい。

なお、エポキシ樹脂および硬化剤において、変異原性を有しない化合物、たとえば、ビスフェノールAを使用しないものが、環境や人体への影響が小さいので好ましい。

本発明において使用される(c)官能基(反応性)を有する高分子量化合物は、重量平均分子量が10万以上で、ガラス転位温度(T_g)が-50～0°Cのものである。この高分子量化合物は、エポキシ樹脂と非相溶である限り、特に限定されない。たとえば、アクリル系共重合体、アクリルゴムなどのゴム、シリコーン樹脂、シリコーン変性ポリアミドイミドなどのシリコーン変性樹脂などが挙げられる。なお、エポキシ樹脂と非相溶であるとは、エポキシ樹脂と分離して二つ以上の相に分かれる性質をいう。樹脂の相溶性は、エポキシ樹脂と高分子量化合物を含むワニス(成分比=1:1)から調製したフィルム(50μm)の可視光(600nm)透過率から定められ、透過率が50%以上を「相溶」とし、50%未満を「非相溶(相溶しない)」と定義する。本発明の高分子量化合物は、透過率が30%未満であるものが、より好ましい。

本発明の官能基としては、エポキシ樹脂と非相溶であるグリシジルアクリレ

トまたはグリシジルメタクリレートを使用することが好ましく、重量平均分子量が10万以上であるエポキシ基含有アクリル共重合体を使用することがより好ましい。本発明の(c)成分は、高分子量化合物を得る重合反応において、未反応モノマーが残存するように重合して得るか、または高分子量化合物を得た後、反応性基含有モノマーを添加することによっても得ることができる。

なお、重量平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィー法(GPC)で標準ポリスチレンによる検量線を用いたポリスチレン換算値である。

アクリル共重合体としては、たとえば、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルおよびアクリロニトリルなどの共重合体であるアクリルゴムが挙げられる。また、接着性および耐熱性が高いことから、官能基としてグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートを用いるのが好ましく、このエポキシ基含有反復単位の量は、アクリル共重合体に対して0.5～6重量%を含む、重量平均分子量が10万以上であるアクリル共重合体が特に好ましい。エポキシ基含有反復単位の量を0.5～6重量%含み、T_gが−50℃以上でかつ重量平均分子量が10万以上であるアクリル共重合体としては、たとえば、HTR-860P-3(帝国化学産業株式会社製、商品名)が挙げられる。

また、エポキシ基含有反復単位の量が、アクリル共重合体に対して0.5～2.7重量%の範囲で含有されると、接着力の確保、ゲル化の防止に加えて、接着フィルムの保存安定性を向上することができるので、より好ましい。このようなエポキシ基含有反復単位を0.5～2.7重量%含有するアクリル共重合体は、上記のHTR-860P-3を用いて、調製することができる。

アクリル共重合体のグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートを除く残部は、メチルアクリレート、メチルメタクリレートなどの炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、およびスチレンやアクリロニトリルなどの混合物を用いることができる。これらの中で、エチル(メタ)アクリレートおよび/またはブチル(メタ)アクリレートが特に好ましい。混合比率は、共重合体のT_g−50℃以上を考慮して調整することが好ましい。T_gが−50℃未満であるとBステージ状態での接着剤層または接着フィルムのタック性が大きくなる傾向があり、取り扱い性が悪化すること

がある。

本発明の高分子量化合物の重合法は、特に制限がなく、たとえば、パール重合、溶液重合などが挙げられる。

本発明の高分子量化合物の重量平均分子量は、10万以上であることが必要であり、30万～300万であることが好ましく、50万～200万であることがより好ましい。重量平均分子量がこの範囲にあると、シート状、フィルム状での強度、可撓性、タック性を適切に制御することができるとともに、フロー性が良く、配線の回路充填性を良好に保つことができる。

上記の(c)エポキシ樹脂と非相溶性である高分子量化合物の添加量は、弾性率低減や成型時のフロー性抑制を図るために、(a)エポキシ樹脂と(b)硬化剤との合計重量をAとし、(c)エポキシ樹脂と非相溶性である高分子量化合物の重量をBとしたとき、その比率A/Bが1を超えること、10以下であることが必要である。高分子量化合物の配合比率がこの範囲にあると、高温での取り扱い性が十分に得られ、また弾性率の低減および成形時のフロー性抑制効果も十分に図れるからである。

本発明の接着剤組成物には、さらに、必要に応じて(d)フィラーおよび/または(e)硬化促進剤を添加することができる。

本発明において使用される(d)フィラーとしては、無機フィラーおよび有機フィラーが挙げられるが、その取り扱い性向上、熱伝導性向上、溶融粘度の調整およびチキソトロピック性付与などのために、無機フィラーを添加することが好ましい。

無機フィラーとしては特に限定されず、たとえば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、ほう酸アルミウスカ、窒化ホウ素、結晶質シリカ、非晶質シリカなどが挙げられる。これらは、単独でも、または2種以上を併用することもできる。熱伝導性向上のためには、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、結晶性シリカ、非晶性シリカなどが好ましい。溶融粘度の調整やチキソトロピック性の付与の目的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸

カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、結晶質シリカ、非晶質シリカなどが好ましい。

有機フィラーとしては、各種ゴムフィラーなどがあり、たとえば、アクリロニトリルブタジエンゴムフィラー、シリコーンゴムフィラーなどが挙げられる。これらは低温における可撓性の向上および低弾性率化に効果がある。

本発明において使用するフィラーは、水との接触角が $0 \sim 100^\circ$ であることがより好ましい。水との接触角が 100° を超えると、フィラーの添加効果が減少する傾向がある。水との接触角が $0 \sim 60^\circ$ である場合は、特に耐リフロー性向上の効果が高いので、好ましい。フィラーと水との接触角は、フィラーの組成、その表面処理、その作製方法を介してのフィラーの粒径に依存して変化するので、たとえば、煙霧質シリカを用いること、またより微細なフィラーを使用することにより、制御することができる。

なお、フィラーと水との接触角は、フィラーを圧縮成型し平板を作製し、その上に水滴を滴下し、その水滴が平板と接触する角度を接触角計で測定する。接触角の値は、この測定を10回行い、その平均値を使用する。

また、フィラーの平均粒径は $0.005 \mu\text{m}$ 以上、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均粒径が $0.005 \mu\text{m}$ 未満の場合、分散性、流動性が低下する傾向があり、 $0.1 \mu\text{m}$ を超える場合、接着性の向上効果が減少する傾向がある。

このようなフィラーとしてはシリカ、アルミナ、アンチモン酸化物などが挙げられる。シリカは、接触角：43度、平均粒径： $0.012 \mu\text{m}$ のナノテック SiO_2 （シーアイ化成株式会社製、商品名）、あるいは平均粒径： $0.016 \mu\text{m}$ の煙霧質シリカであるエロジルR972（日本エロジル株式会社、商品名）が挙げられる。アルミナは、接触角：55度、平均粒径： $0.033 \mu\text{m}$ のナノテック Al_2O_3 （シーアイ化成株式会社製、商品名）、三酸化ニアンチモンは、接触角：43度、平均粒径： $0.02 \mu\text{m}$ のPATOX-U（日本精鉱株式会社製、商品名）が挙げられる。

フィラーの添加量はエポキシ樹脂およびその硬化剤100重量部に対して0～50重量部であることが好ましい。使用量が50重量部を超えると、接着剤の貯

蔵弾性率の上昇、接着性の低下などの問題が起こりやすくなる傾向がある。さらに好ましくは5～40重量部であり、特に好ましくは10～30重量部である。

また、無機フィラーの場合は、表面を処理剤で処理されたフィラーであること 5 が好ましい。処理剤としては、シリル化剤、有機フッ素化合物などが挙げられる。シリル化剤としては、ヘキサメチルジシラサン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルシリルジメチルアミン、N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミドなどを例示することができる。

本発明の接着剤組成物に使用される(e)硬化促進剤としては、特に限定されず、たとえば、第三級アミン、イミダゾール類、第四級アンモニウム塩などを用 10 いることができる。イミダゾール類としては、たとえば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテートなどが挙げられ、これらは単独でも、または2種以上を併用することもできる。イミダゾール類は、たとえば、四国化成工業(株)から、2E4MZ、2PZ-CN、 15 2PZ-CNSという商品名で市販されている。

また、フィルムの使用期間(可使期間)が長くなる点で、潜在性を有する硬化促進剤であることが好ましい。その代表例としては、ジシアンジアミド、アジピニ酸ジヒドラジドなどのジヒドラジド化合物、グアナミン酸、メラミン酸、エポキシ化合物とイミダゾール化合物との付加化合物、エポキシ化合物とジアルキルアミン類との付加化合物、アミンとチオ尿素との付加化合物、アミンとイソシアネートとの付加化合物などが挙げられる。また、室温での活性を低減できる点 20 で、アダクト型の構造をとっているものが好ましい。

アダクト型硬化促進剤としては、たとえば、アミン-エポキシアダクト系としては、アミキュアPN-23、アミキュアMY-24、アミキュアMY-D、アミキュアMY-H等(味の素株式会社製、商品名)、ハードナーX-3615S、 25 ハードナーX-3293S等(エー・シー・アール株式会社製、商品名)、ノバキュアHX-3748、ノバキュアHX-3088等(旭化成株式会社製、商品名)、Ancamine 2014AS、Ancamine 2014FG等(パシフィックアンカーケミカル社製、商品名)が挙げられる。また、アミン-尿素型

アダクト系としては、フジキュアF X E - 1 0 0 0 、フジキュアF X R - 1 0 3 0 (富士化成株式会社製、商品名) が挙げられる。

(e) 硬化促進剤の配合量は、エポキシ樹脂および硬化剤100重量部に対して0~5.0重量部とすることが好ましく、0.05~3.0重量部とすることがより好ましく、さらには0.2~3.0重量部とすることが特に好ましい。硬化促進剤の配合量が5.0重量部を超えると、保存安定性が低下し、ポットライフが不充分となる傾向がある。

本発明の接着剤組成物には、可撓性や耐リフロー性を向上させるために、さらに、エポキシ樹脂と相溶性がある高分子量樹脂を添加することができる。エポキシ樹脂と相溶性がある高分子量樹脂としては特に限定されず、たとえば、フェノキシ樹脂、高分子量エポキシ樹脂、超高分子量エポキシ樹脂、極性の大きい官能基含有ゴム、極性の大きい官能基含有反応性ゴムなどを使用することができる。

フェノキシ樹脂としては、フェノトートYP-40、フェノトートYP-50(東都化成(株)製、商品名)、PKHC、PKHH、PKHJ(フェノキシアソシエート社製、商品名)が挙げられる。

高分子量エポキシ樹脂としては、分子量が3万~8万の高分子量エポキシ樹脂、さらには、分子量が8万を越える超高分子量エポキシ樹脂(特公平7-59617号公報、特公平7-59618号公報、特公平7-59619号公報、特公平7-59620号公報、特公平7-64911号公報、特公平7-68327号公報等参照)が挙げられる。極性の大きい官能基含有反応性ゴムであるカルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴムは、J.S.R(株)から、PNR-1という商品名で市販されている。

エポキシ樹脂と相溶性がある高分子量樹脂の使用量は、エポキシ樹脂および硬化剤100重量部に対して、40重量部以下とするのが好ましい。40重量部を超えると、エポキシ樹脂のTgを低下させる可能性がある。

また、本発明の接着剤組成物には、異種材料間の界面結合を良くするために、さらに、各種カップリング剤を添加することもできる。カップリング剤としては、シラン系、チタン系、アルミニウム系などが挙げられるが、シラン系カップリング剤が最も好ましい。

シラン系カップリング剤としては、特に限定されず、たとえば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリスー（2-メトキシエトキシ）シランなどのビニル基含有シラン類；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのメタクリロイル基含有シラン類；2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのエポキシ基含有シラン類；N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピル（メチル）ジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピル（メチル）ジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-（4，5-ジヒドロイミダゾール-1-イル）プロピルトリメトキシシラン、N-2-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有シラン類；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルエトキシシラン、3-メルカプトプロピル（メチル）ジメトキシシランなどのメルカプト基含有シラン類；3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有シラン類；トリメチルシリルイソシアネート、メチルトリイソシアナトシラン、ビニルトリイソシアナトシラン、フェニルトリイソシアナトシラン、テトライソシアナトシランなどのイソシアナト基含有シラン類；3-クロロプロピル（メチル）ジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピル（メチル）ジエトキシシランのような炭素官能性クロロ含有シラン類；3-シアノプロピルトリエトキシシランのようなシアノ基含有シラン類；オクタデシルジメチル〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕アンモニウムクロリドのような第四級アンモニウム基含有シラン類などを使用することができ、これらの1種または2種以上を併用することができる。

また、チタン系カップリング剤としては、たとえば、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イ

ソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリス（n-アミノエチル）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネートダイマー、テトラ-n-ブトキシチタンポリマー、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンアエチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート、テトラメチルオルソチタネート、テトラエチルオルソチタネート、テタラプロピルオルソチタネート、テトライソブチルオルソチタネート、ステアリルチタネート、クレシルチタネートモノマー、クレシルチタネートポリマー、ジイソプロポキシビス（2, 4-ペンタジオネット）チタニウム（IV）、ジイソプロピルビス（トリエタノールアミノ）チタネート、オクチレングリコールチタネート、トリ-n-ブトキシチタンモノステアレートポリマー、トリ-n-ブトキシチタンモノステアレートなどが挙げられる。これらは、単独でまたは2種類以上を組み合わせて使用することができる。

アルミニウム系カップリング剤としては、たとえば、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセテートビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムモノイソプロポキシモノオレオキシエチルアセトアセテート、アルミニウムモージー-n-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジイソプロポキシドモノエチルアセトアセテートなど

のアルミニウムキレート化合物；アルミニウムイソプロピレート、モノ-*s*-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム-*s*-ブチレート、アルミニウムエチレートなどのアルミニウムアルコレートなどが挙げられる。これらは、単独でまたは2種類以上を組み合わせて使用することができる。

5 カップリング剤の添加量は、その効果や耐熱性およびコストから、エポキシ樹脂および硬化剤100重量部に対し、0～10重量部とするのが好ましい。

さらに本発明の接着剤組成物には、イオン性不純物を吸着して、吸湿時の絶縁信頼性をよくするために、イオン捕捉剤を添加することもできる。イオン捕捉剤としては、特に限定されず、銅がイオン化して溶け出すのを防止するため銅害防止剤として知られる化合物、たとえば、トリアジンチオール化合物、ビスフェノール系還元剤などを使用することができる。トリアジンチオール化合物を成分とする銅害防止剤は、ジスネットD.B.（三協製薬株式会社製、商品名）が、ビスフェノール系還元剤を成分とする銅害防止剤は、ヨシノックスB.B.（吉富製薬株式会社製、商品名）が挙げられる。また、ジルコニウム系、アンチモン系、ビスマス系、マグネシウム系、またはアルミニウム系などの化合物である無機イオン吸着剤を使用することもでき、東亜合成化学工業株式会社からIXEという商品名で各種市販されている。

15 イオン捕捉剤の添加量は、添加による効果や耐熱性、コストなどから、エポキシ樹脂および硬化剤100重量部に対し、0～10重量部とすることが好ましい。

20 上記した本発明の接着剤組成物は、单一の層として支持体に塗布、加熱硬化して、接着フィルムとすることもできるが、2種類以上の接着剤組成物を積層して、接着フィルムとすることもできる。

25 この場合、第1の接着剤層は、示差走査熱分析（DSC）による硬化度が0～40%の範囲にある上記の接着剤組成物からなる接着剤層であり、第2の接着剤層は、DSCによる加熱乾燥後の硬化度が0～40%の範囲にある接着剤層であって、高分子量化合物量が第1の接着剤層より10重量部以上大きいか、またはDSCによる加熱乾燥後の硬化度が第1の接着剤層より5%以上大きい接着剤層であることが好ましい。第1の接着剤層に比較して、第2の接着剤層の高分子量化合物の量またはDSCによる硬化度をこのように変えることで、十分な回路

充填性と貫通孔からの耐しみ出し性とを両立することができる。また、第1の接着剤層と比較して、第2の接着剤層の高分子量化合物の量が10～40重量部大きく、またはDSCによる硬化度が5～20%大きいことが、より好ましい。

なお、乾燥後の接着剤の硬化度は、全硬化発熱量により発熱を終えた状態を測定するものであり、DSC（デュポン社製912型DSC）を用いて、昇温速度：10°C／分で測定する。

本発明の接着剤組成物および接着フィルムは、前記したように、(a)エポキシ樹脂、(b)硬化剤、および(c)エポキシ樹脂と非相溶性である高分子量化合物、並びに必要に応じて(d)フィラーおよび／または(e)硬化促進剤を含有する組成物からなり、硬化した段階における硬化物の断面において、成分が二相に分離しているものである。

ここでいう二相とは、硬化物が海／島構造を有することをいう。本発明における海／島構造とは、接着剤組成物を硬化した状態の断面を研磨し、走査型電子顕微鏡などを使用して観察した場合に、たとえば、共立出版刊、「高分子新素材 one point ポリマーアロイ」16頁に記載されているように、観察像が連続相（「海」という）と分散相（「島」という）からなる不均一な構造を有するものを意味する。本発明の接着剤組成物では、(c)高分子量化合物が海相を、(a)エポキシ樹脂と(b)その硬化剤が島相となる。

また、本発明の加熱硬化した接着フィルムの断面は、断面における海相の面積をXとし、島相の面積をYとすると、その比率X/Yが、0.1～1の範囲にある。

さらに、本発明の接着フィルムでは、第6図に示すように、海相である高分子量化合物が接着フィルムの表面近傍に多く集まり、島相であるエポキシ樹脂と硬化剤の析出が少ないという特徴を有している。このように、接着フィルムの表面には島相が少なく海相が多いことから、界面における接着力が高まり、一方、接着フィルムの内部、たとえば表面から5μm位置には、島相が多く析出するので、クラック（ひび割れ）が発生しても、この島相がクラックの伝播を妨げる役割を果たすので、クラックの進展を抑えるという特徴を有する。また本発明の接着剤組成物は、基材にワニスを塗るだけで、フィルム表面に海相が多く、フィルム内

部に島相が多いという二相構造の接着フィルムを得ることができる。

ここで断面積における海相、島相の比率X/Yは、以下の方法で測定する。

(1) 接着フィルムの走査型電子顕微鏡(SEM)断面写真中に、長さ $10\text{ }\mu\text{m}$ を1辺とする正方形を任意の場所に設定する。

(2) 密度(ρ)および膜厚(t)が均一な透明のフィルムを、このSEM写真上に載せ、すべての島の形に沿ってペンでトレースし、その後島の部分を切り離し、切り離したフィルムの重量(W_x)を測定する。 W_x は、 S_x (島部分の表面積) $\times \rho \times t$ となる。

(3) 海の部分の面積は、上記と同様にして、 $10\text{ }\mu\text{m}$ を1辺とする正方形から、島の部分を除いた残りの部分(海の部分)を切り離し、切り離したフィルムの重量(W_y)を測定する。同様に、 W_y は、 $S_y \times \rho \times t$ である。

(4) W_x/W_y を求めると、これは $S_x \times \rho \times t / S_y \times \rho \times t = S_x / S_y$ より、表面積の比となる。

(5) (1)～(4)を5回繰り返し、得られた W_x/W_y の平均値をX/Yとする。

本発明において、硬化した段階での断面において、成分が二相に分離していることを特徴とする接着剤組成物および接着フィルムは、たとえば、エポキシ樹脂、シアネット樹脂、フェノール樹脂およびその硬化剤、およびそれらと非相溶である高分子量化合物、たとえば、アルリルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、シリコーンゴム、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミドイミドなど、およびそれらの共重合体または混合物、並びに必要に応じてフィラーおよび/または硬化促進剤からなる接着剤組成物またはそれを加熱硬化した接着フィルムにより達成される。

本発明においては、上記二相が海相と島相からなり、島相の外周長さSが断面積Vに対して下記式(1)：

$$\frac{S}{\sqrt{V}} > 3.6 \quad (1)$$

の関係を有するものであることが、海相と島相間の密着性が高く、接着性が高いことから好ましい。また、上記式(1)は $S / (V^{1/2}) > 4.0$ であることが、

さらに海相と島相間の密着性がより高いことから好ましい。

本発明においては、また、60°C熱処理後の樹脂フロー量が、接着剤組成物中の高分子量化合物の割合に比して、長期間の半減期を達成できることを特徴とする接着フィルムが提供される。

すなわち、60°C熱処理後の樹脂フロー量の半減期（H、時間）と、エポキシ樹脂と硬化剤とアクリル共重合体の合計重量（A+B）に対するアクリル共重合体の重量（B）の重量分率（ ϕ ）とが、 $H \geq 140 \times \phi^2$ の関係を満たす接着剤組成物である。これにより、接続信頼性と耐熱性が兼ね備わり、さらに室温での保存期間が長く、長期保管が可能となり、保存安定性が確保された接着フィルムを得ることができる。

なお、フローの低下量は、以下の手順で測定することができる。接着フィルムを、60°Cの恒温槽中に12 h、24 h、48 h、72 h、96 h、120 h、180 h、240 h 放置後に試験材の接着フィルムを取り出し、各サンプルを2 cm × 1 cm の短冊状に切り出す。熱圧着試験装置（テスター産業株式会社製）

を用い、160°Cに加熱したステージ上で2 MPa の圧力を18秒間付与する。

4個の試料について、加熱圧着後、短冊の長辺側からはみ出した接着剤の最長流動幅を光学顕微鏡で各試料についてそれぞれ2点測定し、平均長さを求め、これをフロー量とする。60°Cにて保持しない未処理のサンプルのフロー量を初期値とし、初期値と各時間加熱して取り出したサンプルのフロー量とを比較し、50%に低減した処理時間を半減期と定義する。なお半減期は、フロー量と保持時間との関係をプロットし、その曲線から求める。

本発明の接着剤組成物は、また、270°Cで加熱した際の重量減少率が、2重量%以下と小さな重量減少率を有するものである。これにより、使用時に周辺機器を汚染することが抑制される。

本発明の接着剤組成物を加熱乾燥させた接着フィルムは、半硬化状態（Bステージ）で外部接続部材へ圧着し、その後硬化させる。このとき、接着フィルム中の残存揮発成分が多いと、硬化時にフィルム自身が発泡し、フィルム内部に空隙が生じ、信頼性低下の原因となる。そこで、硬化時の発泡と残存揮発分量の関係を調べた結果、残存揮発分を3.0%以下とすることによって、硬化時の発泡

を低減することができる事が分かった。なお、接着フィルムの残存揮発分は、接着フィルムの $170^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ の硬化前後での重量から、下記式（2）を用いて算出する。

$$\text{残存揮発分 (\%)} = [(\text{硬化前のフィルム重量} - \text{硬化後のフィルム重量}) / \text{硬化前のフィルム重量}] \times 100 \quad (2)$$

本発明においては、また、 240°C で $1\sim10\text{ MPa}$ の引張弾性率を有する接着フィルムが提供される。これにより、熱応力緩和性が確保されるとともに、接着フィルムには反りなどの発生が抑えられ、リフロークラックの発生も抑えられる。

なお、 240°C での引張弾性率の測定は次のように行われる。まず、初期長さ 20 mm (L)、厚さ約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の接着剤組成物を 170°C で 1 時間硬化させ、硬化フィルムを作製する。この硬化フィルムに $1\sim10\text{ kg}$ の一定荷重 (W) を印荷した状態で 240°C の恒温槽に投入する。投入後、硬化フィルムの温度が 240°C に達した後、硬化フィルムの伸び量 (ΔL) と断面積 (S) を求めて、下記式（3）から引張弾性率 (E') を算出する。

$$E' = L \cdot W / (\Delta L \cdot S) \quad (3)$$

本発明においては、さらに、本発明の接着剤組成物とポリイミドフィルムとの積層硬化物は、 240°C で測定したピール強度が 50 N/m 以上である接着フィルムが提供される。

なお、ピール強度は、以下の方法で測定される。ホットロールラミネータを用いて、温度： 80°C 、圧着速度： 0.3 m/min 、圧着力： 0.3 MPa の条件で、接着フィルムの両面に厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを貼り合せて硬化させ、その積層硬化物を幅 10 mm に切断して評価サンプルとし、テンション型引張試験機 (TOYO BALDWIN 社製、商品名：UTM-4-100) を用いて、フィルムを 180° の角度で、 50 mm/min の引張速度で剥がしたときの値を求める。3サンプル測定して、その平均値をピール強度とする。

本発明においては、また、この積層硬化物が、吸湿処理後の 260°C 、 120 秒間の熱処理において、積層硬化物中に直径 2 mm 以上の剥離が生じないものである接着フィルムが提供される。

なお、ポリイミド積層物の吸湿剥離は、以下の方法で評価される。ピール強度

の測定に用いたのと同じ方法で、接着フィルムの両面に厚さ 50 μm のポリイミドフィルムを貼り合せ、硬化させ、その積層硬化物を 25 mm x 25 mm に切断して評価サンプルとする。これを恒温槽中で、温度：85 °C、相対湿度 (R.H) 85 %の条件下で48時間吸湿させ、取り出したサンプルを、240、
5 260、280 °Cのはんだ浴上にそれぞれサンプルを置いて、剥離の有無を観察する。

本発明においては、さらに、貯蔵弾性率が、25 °Cで 10 ~ 2000 MPa、
260 °Cで 3 ~ 50 MPa の低弾性率の接着フィルムが提供される。このため、半導体チップと支持部材との熱膨張係数の差によって発生する熱応力を緩和させる効果が得られ、剥離やクラックの発生を防止することができ、また、接着剤の取り扱い性や接着剤層の厚み精度が良好であり、リフロークラックの発生を抑えることができる。
10

なお、貯蔵弾性率の測定は、動的粘弹性測定装置（レオロジ社製、DVE-V4）を使用し、接着剤硬化物に引張荷重をかけて、周波数 10 Hz、昇温速度 5 ~ 10 °C/min の条件で、-50 °Cから 300 °Cまで測定する温度依存性測定モードで行う。
15

本発明においては、さらに、85 °C、85 %相対湿度、168時間の吸湿処理後に、260 °Cのリフロー炉を 120 秒間通した時、接着剤層と半導体チップ間に直径 1 mm 以上の剥離が生じないものである半導体装置が提供される。
20

なお、耐リフロー性は、以下の方法で評価される。接着フィルムに、半導体チップと厚み 25 μm のポリイミドフィルムを基材に用いた配線基板を貼り付け、硬化させ、片面にはんだボールを形成した半導体装置サンプルを作製する。
JEDEC 規格 J-STD-020A に準じて、サンプル表面の最高温度が 245 °C または 265 °C で 20 秒間保持するように温度設定した IR リフロー炉に、この半導体装置サンプルを通し、室温に放置することにより冷却するサイクルを 3 回繰り返し、このサンプル中の剥離およびクラックの発生の有無を、目視および超音波顕微鏡で観察する。
25

本発明は、さらにまた、半導体チップとこれを支持する配線付き外部接続部材または半導体チップ同士を接続する際に、0.01 ~ 0.5 MPa の小さな圧着圧

力で熱圧着し得る、圧着性および圧着作業性に優れる半導体チップ接続用接着フィルムが提供される。本発明における、このような小さな圧着圧力で優れた圧着性を得るためにには、接着フィルムの圧着温度での溶融粘度を特定の範囲に制御することが重要である。

接着フィルムの特性値は、接着フィルムの圧着性やラミネート性に極めて大きな影響を及ぼす。すなわち、空隙の有無やはみ出しの大小で評価される接着フィルムの圧着性やラミネート性の支配因子は、接着フィルムの溶融粘度、圧着温度、圧着圧力、圧着時間および接着フィルムの厚みなどが挙げられる。しかし、圧着時間および接着フィルムの厚みは、生産効率、フィルムに対する要求値によって定められるので、限定された範囲で運用されているおり、自由度は少ない。したがって、主な支配因子は、圧着温度およびラミネート温度での接着フィルムの溶融粘度および圧着圧力である。

溶融粘度の異なる接着フィルムを用いて、圧着性やラミネート性に及ぼす溶融粘度の影響を定量的に調査したところ、接着フィルムは、100°C以下で約 1×10^4 Pa·s 以上の溶融粘度を有し、かつ圧着温度での約 $5 \times 10 \sim 1 \times 10^5$ Pa·s の範囲の溶融粘度を有する場合に、良好な圧着性およびラミネート性が得られることが明らかになった。

ここで接着フィルムの溶融粘度は、平行平板プラストメータ法により測定し、算出した値で評価される。すなわち、接着フィルムの溶融粘度 (η) は、半径 r の接着フィルムに荷重を一定時間加え、接着フィルムの厚さの変化を測定することにより、下記式 (4) :

$$t = \eta \frac{3V^2}{8\pi F} \left(\frac{1}{z^4} - \frac{1}{z_0^4} \right) \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

(式中、

z_0 は荷重を加える前の接着フィルムの厚さ、 z は荷重をえた後の接着フィルムの厚さ、 V は接着フィルムの体積、 F はえた荷重、 t は荷重をえた時間を表す)

から η について解いて算出した。

数種類の樹脂組成を変化させた接着フィルムを用意し、圧着温度を、また一部は圧着時間も変化させて、接着フィルムを凹凸部のある外部接続部材へ圧着し、溶融粘度と圧着圧力が接着フィルムの圧着性およびラミネート性、すなわち空隙やはみ出しに与える影響を調べた。0. 5 MPa 以下の小さな圧着圧力で空隙を残5存させることなく圧着するためには、圧着温度での接着フィルムの溶融粘度を約 1×10^5 Pa·s 以下とする必要がある。はみ出し量に関しても、はみ出し量を 50 μm 以下にするためには、圧着温度での接着フィルムの溶融粘度を約 5×10 Pa·s 以上にする必要がある。

ここで、圧力範囲を 0. 5 MPa 以下としたのは、チップ面側から治具を用いて加圧する方式の場合では、圧着圧力がこれより大きいと、チップを破壊する恐れがあるからである。またはみ出し量を 50 μm 以下としたのは、近年、高密度化が進み、チップ端部と外部接続部材側リードボンディング端子の距離が小さくなり、接着フィルムのはみ出しが 50 μm 以上になると端子部まで達し、リードボンディングできなくなるからである。したがって、圧着温度での接着フィルムの溶融粘度を、約 $5 \times 10 \sim 1 \times 10^5$ Pa·s の範囲、特に好ましくは、 $140 \sim 180^\circ\text{C}$ での溶融粘度を約 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ Pa·s の範囲に制御することにより、小さな圧着圧力でも、空隙や過剰なはみ出しを生じることなく圧着することができる。

また、接着フィルムが、上記範囲内の溶融粘度において、実施例および比較例のデータを整理すると、第4図に示すように、溶融粘度が小さくなるにつれて、圧着圧力が小さくなつても熱圧着し得る。

さらに、圧着温度における溶融粘度 (η)、圧着圧力 (F) および圧着時間 (t) を用いた $F \text{ (Pa)} \cdot t \text{ (s)} / \eta \text{ (Pa}\cdot\text{s)}$ というパラメータと圧着性の関係を整理すると、第5図に示すように、下記式(5)の関係にある接着フィルムが、空隙や過剰なはみ出しを生じることなく圧着できることが分かった。

$$1 \times 10 \leq F \text{ (Pa)} \cdot t \text{ (s)} / \eta \text{ (Pa}\cdot\text{s)} \leq 5 \times 10^3 \quad (5)$$

また、ウエハ裏面貼付圧着方法では、接着フィルムのウエハ裏面へのラミネートは、外部接続部材とは異なり表面の凹凸がないので、圧着温度よりも低温の 100°C 前後、線圧 $0.1 \sim 1.0 \text{ MPa}$ の条件で行われる。この場合も、接着フィ

ルムの溶融粘度とラミネート後のウエハ端からの接着フィルムのはみ出しとの関係を調べたところ、接着フィルム樹脂のウエハ表面への廻りこみなくラミネートするためには、ラミネート温度での接着フィルムの溶融粘度を、約 1×10^4 Pa·s 以上とする必要がある。

したがって、接着フィルムの 100°C と 180°C での溶融粘度の比率を、 $1 \times 10 \sim 1 \times 10^3$ の範囲にすることが好ましい。溶融粘度の比率がこの範囲にあると、溶融粘度の温度依存性が適切であるため、圧着可能な温度範囲が十分広くとることができ、また上記 100°C 以下と圧着温度である $140 \sim 180^{\circ}\text{C}$ での溶融粘度の上記の好適な範囲を達成することができるからである。

さらに、打ち抜き金型または搬送路などへの接着フィルムの付着やダイシングテープとの剥離についても、接着フィルムの物性との相関を調べたところ、室温での粘着性と相関があることが分かった。粘着性、すなわちタック性の指標としては、JIS Z 0237に記載のプローブタック試験法を用いる。プローブタック試験法とは、プローブを接着フィルムに一定荷重をかけながら一定時間接触させた後、接着フィルムから垂直方向にプローブを引きはがすのに要する力を求める方法である。金型への付着やダイシングテープとの剥離性は、プローブタック法によって 25°C で測定したタック荷重が $2 \sim 20\text{ gf}$ の範囲にあると、金型への付着は見られず、またダイシングテープとの剥離も可能であり、作業性に優れ、さらに、接着フィルムと保護フィルムとの密着性が良好であるからである。

接着フィルムの圧着温度における溶融粘度 (η) を、上記の範囲に制御するためには、接着剤組成物の配合量およびその樹脂組成の配合に基づく接着フィルム作製時の塗工条件、すなわちBステージ化度によって行なうことができる。

接着剤組成物の配合量としては、圧着温度における溶融粘度 (η) を、 $5 \times 10 \sim 1 \times 10^5$ Pa·s の範囲に制御するためには、エポキシ樹脂とその硬化剤の合計量Aと、高分子量化合物量Bとの比率、A/Bが1を超え3.3以下の範囲にあることがより好ましい。また、 $140 \sim 180^{\circ}\text{C}$ での溶融粘度を $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ Pa·s の範囲に制御するためには、A/Bが1.25～3.3の範囲にあることが、特に好ましい。また、高分子量化合物の重量平均分子量は、30万～80万であるものが、より好ましい。

一方、樹脂ワニスをフィルム化するときの塗工条件は、塗工温度および塗工時間などにより、フィルムの半硬化状態を調整することによって、接着フィルムの溶融粘度を制御することができる。特に、樹脂ワニスを塗布した後、80～100°Cの比較的低温度で加熱乾燥させ、次いで樹脂の組成に応じて、110～150°Cの範囲で、適切な加熱温度と加熱時間を選択することにより、接着フィルムの溶融粘度を本発明の範囲に制御することができる。

接着フィルムの25°Cで測定したタック荷重を2～20gfの範囲に制御するためには、溶融粘度の制御と同様に、エポキシ樹脂とその硬化剤の合計量Aと、高分子量化合物量Bとの比率、A/Bが1を超え3.3以下の範囲にあることがより好ましく、A/Bが1.25～3.3の範囲にあることが、特に好ましい。また、高分子量化合物の重量平均分子量は、30万～80万であるものが、より好ましい。さらに、フィルム作製時の塗工条件で、タック荷重を2～20gfの範囲に制御することができる。

さらに加えて、本発明の接着剤組成物を用いてBステージ状態の接着フィルムが、表面に島相の少ない二相構造の組織は、タック荷重が小さく、流動性が高いので好ましい。

なお、タック荷重には、上記した接着剤組成物中の残存揮発分の量も影響を及ぼす因子である。すなわち、接着フィルム中の残存揮発成分が多いと、硬化時にフィルム自身が発泡し、フィルム内部に空隙が生じ、信頼性低下の原因となるが、残存揮発分を3.0%以下とすることにより、硬化時の発泡を低減することができる。

本発明の接着フィルムは、本発明の接着剤組成物を溶剤に溶解あるいは分散してワニスとし、支持体上に塗布、加熱し溶剤を除去することによって、フィルム状に形成して得ることができる。この際の加熱条件としては、たとえば、80～250°Cで、10分間～20時間程度であることが好ましい。

支持体としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポイエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリイミドなどのプラスチックのフィルムを使用することができ、これら支持体は、表面を離型処理して使用することもできる。また支持体は、使用時に剥離して、接着フィルムのみと

したのち使用することもでき、また、支持体とともに接着フィルム付き支持体として使用し、後に支持体を除去することもできる。

上記のワニス化するための溶剤としては、特に限定されないが、フィルム作製時の揮発性などを考慮すると、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-エトキシエタノール、トルエン、キシレンなどの比較的低沸点の溶媒を使用するのが好ましい。また、塗膜性を向上させるために、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、シクロヘキサンなどの比較的高沸点の溶媒を加えることもできる。

本発明の接着剤組成物に無機フィラーを添加した際のワニスの製造には、無機フィラーの分散性を考慮して、らいかい機、三本ロール、ボールミルまたはビーズミルなどを使用するのが好ましく、これらを組み合せて使用することもできる。また、本発明においてフィラーを接着剤組成物に添加する場合、エポキシ樹脂および硬化剤とフィラーを混合した後、それらの混合物にエポキシ樹脂と非相溶性の高分子量化合物を混合することにより接着剤組成物を製造する方法を採用することが好ましい。この製造法をとることにより、フィラーの界面にエポキシ樹脂の膜が形成されるため、ゴムとエポキシ樹脂が相分離して硬化した後も、エポキシ樹脂相中に多くのフィラーが残存しており、エポキシ樹脂とフィラーの界面の補強硬化が大きくなり、耐熱性が向上する。また、ワニスとした後、真空脱気等によってワニス中の気泡を除去することもできる。

支持体へのワニスの塗布方法としては、公知の方法を用いることができ、たとえば、ナイフコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、バーコート法、カーテンコート法などが挙げられる。

接着フィルムの厚みは、特に限定されるものではないが、3～300 μm であることが好ましく、10～250 μm であることがより好ましく、25～200 μm であることがさらに好ましい。この範囲にあると、応力緩和効果を十分に発揮できるとともに、経済的である。

また、本発明の接着フィルムは、所望の厚さを得るために、2枚以上を貼り合わせることもできる。この場合には、接着フィルム同士の剥離が発生しないよう

な貼り合わせ条件が必要である。

また、本発明の接着剤組成物を、第1の接着剤層と第2の接着剤層とに分けて積層した接着フィルムは、第1および第2の接着剤層をそれぞれ支持体上に形成した後、これらフィルム状の接着剤層を熱圧着することにより作製することができる。たとえば第1の接着剤層と第2の接着剤層重ね、ホットロールラミネーターで貼りあわせることによって作製することができる。このとき、フィルム状の支持体を剥離してフィルム状の接着剤層のみを使用することもできるし、フィルム状支持体を剥離せずに使用してもよい。後者の場合、フィルム状支持体はカバーフィルムとしても利用できる。

また、第2の接着剤層の組成物からなるワニスをフィルム状の支持体に塗布し、加熱して溶媒を除去した後、第2の接着剤層上に、第1の接着剤層の組成物からなるワニスを塗布し、再度加熱することによっても、第2の接着剤層の硬化度が、第1の接着剤層の硬化度よりも高い接着フィルムを作製することができる。

第1の接着剤層および第2の接着剤層の厚みは、各々 10～250 μm であることが好ましいが、これに限定されるものではない。また、第1の接着剤層および第2の接着剤層を積層した接着フィルムの厚さが回路板の厚さよりも薄い場合は、埋め込み性が低下する傾向がある。

本発明の接着フィルムをコア材の両面に接着させて、接着フィルム付きコア材として使用することもできる。このとき、コア材の一方の面に第1の接着剤層を、他方の面に第2の接着剤層を積層したものであってもよい。コア材の厚みは、5～200 μm の範囲内であることが好ましいが、特にこれに限定されるものではない。

コア材に用いられる材料は、特に限定されないが、好ましくは、耐熱性を有する熱可塑性樹脂であり、さらに好ましくは、ガラス転移温度が 260 °C 以上の耐熱性の熱可塑性樹脂である。このような耐熱性の熱可塑性樹脂をコア材として用いると、はんだリフローなどの高温時に接着フィルムが剥離するおそれ回避できる。さらには、液晶ポリマーを用いた耐熱性の熱可塑性樹脂、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、全芳香族ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンーテトラフルオロエチレンコポ

リマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエレチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテルコポリマーなどが好適に用いられる。また、耐熱性の熱可塑性樹脂は、接着フィルムの弾性率低減のため、フィルム状の多孔質材料を用いることもできる。

5 コア材の両面に形成される接着フィルムは、接着剤組成物を溶剤に溶解ないし分散してワニスとすることができます。このワニスをコア材となるフィルム状の耐熱性の熱可塑性樹脂上に塗布し、加熱して溶剤を除去することにより接着フィルムを熱可塑性樹脂上に形成することができる。塗布方法としては前述の方法などを使用することができる。この工程を耐熱性の熱可塑性樹脂の両面について行うことにより、コア材の両面に接着フィルムを形成した接着フィルム付きコア材を作製することができる。この場合には、両面の接着フィルム同士がブロックキングしないように、カバー材料で表面を保護することが好ましい。しかし、ブロックキングが起こらない場合には、経済的な理由から、カバー材料を用いない方が好ましい。

10 15 また、接着剤組成物を溶剤に溶解ないし分散してワニスとしたものを、前述のフィルム状の支持体上に塗布し、加熱して溶剤を除去することにより、接着フィルムを支持体上に形成し、この接着フィルムをコア材の両面に貼り合せることによりコア材の両面に接着フィルムを形成した接着フィルム付きコア材を作製することもできる。この場合には、フィルム状の支持体がカバー材料としての役割を果たすことができる。

20 25 本発明の半導体搭載用支持部材としては、特に限定されず、ダイパッドを有するリードフレーム、セラミック基板、または有機基板などを用いることができる。セラミック基板としては、アルミナ基板、窒化アルミニウム基板などを用いることができる。有機基板としては、ガラスクロスにエポキシ樹脂を含浸させたFR-4基板、ビスマレイミドートリアジン樹脂を含浸させたBT基板、さらにはポリイミドフィルムを基材として用いたポリイミドフィルム基板などを用いることができる。

配線の形状としては、片面配線、両面配線または多層配線のいずれの構造でも良く、必要に応じて電気的に接続された貫通孔、非貫通孔を設けることもできる。

さらに、配線が半導体装置の外部表面に現れる場合には、保護樹脂層を設けることが好ましい。

接着フィルムを半導体塔載用支持部材へ貼り付ける方法としては、接着フィルムを所定の形状に切断し、その切断された接着フィルムを、この支持部材の所望の位置に熱圧着する方法が一般的ではあるが、これを限定されるものではない。

本発明の半導体装置の構造としては、半導体チップの電極と半導体塔載用支持部材とがワイヤボンディングで接続されている構造、または半導体チップの電極と支持部材とがテープオートメーテッドボンディング（T A B）のインナーリードボンディングで接続されている構造などがあるが、これらに限定されるものではなく、いずれの場合でも効果がある。

半導体素子としては、I C、L S I、V L S Iなどの一般的な半導体素子を使用することができる。

また、本発明の接着フィルムの特性として、接着フィルムを半導体塔載用支持部材の所望の位置に熱圧着する工程や、ワイヤボンディングで接続する工程などの加熱工程において、接着剤組成物からの揮発分の揮発を抑制できるので、剥離大きさを直径1mm未満に抑えることができる。

本発明の半導体搭載用配線基板は、セラミック基板や有機基板など、基板材質に限定されることなく用いることができる。使用することができるセラミック基板および有機基板は、上記した半導体塔載用支持部材に使用される基板と同様である。

配線の形状としては、片面配線、両面配線または多層配線のいずれの構造でも良く、必要に応じて電気的に接続された貫通孔、非貫通孔を設けても良い。

さらに、配線が半導体装置の外部表面に現れる場合には、保護樹脂層を設けることが好ましい。

接着フィルムを用いた半導体チップと配線付き外部接続部材の接続方法は、個片圧着方法またはウェハ裏面貼付圧着方法などがある。個片圧着方法は、フィルム打ち抜き機構と熱圧着機構とを兼備した接着フィルム圧着機を用いて、まずシート状またはリール状の接着フィルムを所定の大きさに金型で打ち抜き、外部接続部材の所定位置に仮圧着する。次に、圧着治具を用いて接着フィルムを熱圧

着する。さらに、半導体チップを接着フィルムの上に位置合せした後、熱圧着することによって、外部接続部材と半導体チップとを接着する。一方、ウェハ裏面貼付圧着方式は、半導体チップが形成されたウェハの裏面に、接着フィルムを加熱加圧ラミネート法などで貼り付け、さらにダイシングテープをラミネートした後、ウェハおよび接着フィルムを一体に切断する。さらに、ダイシングテープを剥離し、接着フィルム付き半導体チップとし、これを配線付き外部接続部材や他の半導体チップへ熱圧着する。

いずれの圧着方法でも、半導体チップの破壊を防ぐため、圧着圧力は 0.5 MPa 以下が必要である。ラミネート温度または圧着温度と圧着時間は、接着界面に空隙や過剰なはみ出しがなく接着できる条件において選択される。ラミネート温度は 100°C 前後、圧着温度は外部接続部材の耐熱性の点から 100～200°C、特に 140～180°C が好ましい。また、圧着時間は生産性を考慮すると 0.5～5 秒が好ましい。

本発明の接着フィルムは、図 1 (a) に示すように、単独の接着フィルム 1 でも、図 1 (b) に示すように、コア材 2 の両面に接着フィルム 1 を備えたコア材付き接着フィルムであっても良い。また、本発明の半導体搭載用外部接続部材は、図 2 に示すように、配線 3 を形成した外部接続部材 4 の上に、上記接着フィルム 1 が接着された構造である。さらに、本発明の半導体装置は、図 3 に示すように、図 2 に示した半導体搭載用外部接続部材と半導体チップ 5、さらにその上の別の半導体チップ 5 が接着フィルム 1 で接着され、半導体チップのパッドと外部接続部材とをボンディングワイヤ 6 で接続し、半導体チップ 5 および外部接続部材を封止材 7 で封止、外部接続端子 8 にはんだボールを設けた構造が、例示できる。

実施例

以下において、本発明を実施例に基づきさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

(試料 1)

エポキシ樹脂として、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポキシ当量 175、

東都化成株式会社製、商品名：YD-8125) 45重量部およびクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量210、東都化成株式会社製、商品名：YDCN-703) 15重量部、エポキシ樹脂硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名：プライオーフェンLF 2882) 40重量部、高分子量化合物としてエポキシ基含有アクリル系共重合体であるエポキシ基含有アクリルゴム（重量平均分子量100万、グリシジル基含有反復単位3重量%、Tg-7°C、帝国化学産業株式会社製、商品名：HTR-860P-3DR(C)) 66重量部、硬化促進剤としてイミダゾール系硬化促進剤（四国化成工業株式会社製、商品名：キュアゾール2PZ-CN) 0.5重量部からなる組成物に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、真空脱気した。この接着剤ワニスを、厚さ $75\mu\text{m}$ の離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、90°C 20分間、次いで120°Cで5分間加熱乾燥して膜厚が $60\mu\text{m}$ の塗膜とし、接着フィルムE1を作製した。

この接着フィルムを170°Cで1時間加熱硬化させた硬化物は、貯蔵弾性率が、25°Cで600 MPa、260°Cで5 MPaであった。また、残存溶媒量は、1.4重量%であった。なお、エポキシ樹脂とその硬化剤の合計重量Aと高分子量化合物量Bの比率A/Bは、1.52であった。

(試料2)

試料1におけるエポキシ基含有アクリルゴムを42重量部にした以外は、試料1と同様にして、接着フィルムE2を作製した。なお、A/Bは、2.38であった。

(試料3)

試料1におけるエポキシ基含有アクリルゴムを24重量部にした以外は、試料1と同様にして、接着フィルムE3を作製した。なお、A/Bは、4.17であった。

(試料4)

エポキシ樹脂として、臭素化フェノールノボラック樹脂であるポリグリシジルエーテル（エポキシ当量285、日本化薬株式会社製、商品名：BREN-S) 55重量部、エポキシ樹脂硬化剤として、臭素化フェノール樹脂（帝人化成株式

会社製、商品名：ファイヤーガードFG2000) 40.8重量部およびフェノールノボラック樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名：プライオーフェンLF2882）5.9重量部、高分子量化合物としてエポキシ基含有アクリル系重合体であるエポキシ基含有アクリルゴム（重量平均分子量100万、グリシジル基含有反復単位3重量%、Tg-7°C、帝国化学産業株式会社製、商品名：HTR-860P-3DR(C)) 6.8重量部、硬化促進剤としてイミダゾール系硬化促進剤（四国化成工業株式会社製、商品名：キュアゾール2PZ-CN) 0.5重量部、フィラーとして三酸化二アンチモン（日本精鉱株式会社製、商品名：PATOX-U) 2.1重量部からなる組成物に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、真空脱気した。この接着剤ワニスを、厚さ75μmの離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、90°C20分間、次いで120°Cで5分間加熱乾燥して膜厚が60μmの塗膜とし、接着剤フィルムE4を作製した。

この接着フィルムを170°Cで1時間加熱硬化させた硬化物は、貯蔵弾性率が、25°Cで1000MPa、260°Cで5MPaであった。また、残存溶媒量は、1.2重量%であった。なお、A/Bは、1.50であった。

(試料5)

試料4におけるエポキシ基含有アクリルゴムを4.4重量部にした以外は、試料4と同様にして、接着フィルムE5を作製した。なお、A/Bは、2.31であった。

(試料6)

試料4におけるエポキシ基含有アクリルゴムを2.6重量部にした以外は、試料4と同様にして、接着フィルムE6を作製した。なお、A/Bは、3.91であった。

(比較試料1)

試料1におけるエポキシ基含有アクリルゴムを1.10重量部にした以外は、試料1と同様にして、接着フィルムC1を作製した。なお、A/Bは、0.91であった。

(比較試料2)

試料 1 におけるエポキシ基含有アクリルゴムを 5 重量部にした以外は、試料 1 と同様にして、接着フィルム C 2 を作製した。なお、A / B は、20.0 であった。

得られた接着フィルム E 1 ~ E 6 および C 1 ~ C 2 を用いて、半導体チップと厚み 25 μm のポリイミドフィルムを基材に用いた配線基板とを、表 1 に示した温度、圧力の条件で 5 秒間熱圧着し、次いで 170 °C で 1 時間加熱して硬化させた接着フィルムを貼り合せた半導体装置サンプル（片面にはんだボールを形成）を作製し、埋め込み性、貫通孔および端部のしみ出し性、耐熱性、耐湿性、発泡の有無および保存性を評価する可使期間を調べた。

埋め込み性の評価は、光学顕微鏡を用いて、接着剤の回路への埋め込み性を確認し、配線基板に設けられた回路との間に空隙がなかったものを○、空隙が認められたものを×とした。貫通孔および端部からの樹脂しみ出しあは、光学顕微鏡を用いて樹脂のしみ出しを確認し、しみ出しがないものを○、しみ出しがあるものを×とした。

耐熱性の評価は、耐リフロー試験と温度サイクル試験を用いた。耐リフロー性の評価は、サンプル表面の最高温度が 240 °C でこの温度を 20 秒間保持するように温度設定した IR リフロー炉にサンプルを通して、室温に放置して冷却する処理を 2 回繰り返したサンプル中のクラックの発生を目視と超音波顕微鏡で観察した。クラックが発生していないものを○、発生していたものを×とした。耐温度サイクル性は、サンプルを -55 °C 霧囲気に 30 分間放置し、その後 125 °C の霧囲気に 30 分間放置する工程を 1 サイクルとするサイクルを 1000 サイクル繰り返し、その後超音波顕微鏡を用いて剥離やクラックの発生の有無を観察し、クラックなどが発生していないものを○、発生したものを見るとした。

耐湿性評価は、温度 121 °C、湿度 100%、 2.03×10^5 Pa の霧囲気（プレッシャークッカーテスト：PCT 処理）で 72 時間処理後に、剥離の有無を観察して行った。接着部材の剥離の認められなかつたものを○、剥離のあつたものを×とした。

発泡の有無は、半導体装置サンプル中の発砲の発生の有無について、超音波顕微鏡を用いて確認し、接着フィルムに発泡が認められなかつたものを○、発泡の

あつたものを×とした。可使期間の評価は、得られた接着フィルムを25°Cで3ヶ月保管したものを用いて前記半導体装置サンプルを作製し、埋め込み性を確認し、配線基板に設けられた回路との間に空隙がなかったものを○、空隙が認められたものを×とした。

5 その結果を表1に示す。

表1

評価項目	試 料						比較試料	
	1	2	3	4	5	6	1	2
貼付荷重 kPa	65	65	65	98	65	65	65	65
貼付温度 °C	160	160	160	180	180	160	160	160
埋め込み性	○	○	○	○	○	○	×	○
貫通孔、端部のしみ出し	○	○	○	○	○	○	○	×
耐熱性	耐リフロー性	○	○	○	○	○	×	×
	耐温度サイクル	○	○	○	○	○	×	×
耐湿性	○	○	○	○	○	○	×	×
発泡	○	○	○	○	○	○	○	×
可使期間	○	○	○	○	○	○	×	○

表1から、本発明のエポキシ樹脂とその硬化剤の合計重量Aと高分子化合物量Bとの比率A/Bが1を超える10以下である接着剤組成物を用いた接着フィルムE1～E6は、埋込み性、貫通孔および端部のしみ出し性、耐熱性、耐湿性、発泡性ならびに可使期間のいずれの特性とも優れていることが分かった。一方、A/Bが1以下の接着フィルムC1は、埋込み性、耐熱性、耐湿性および可使期間が不十分であり、またA/Bが10をはるかに上回る接着フィルムC2は、貫通孔および端部のしみ出し性、耐熱性、耐湿性および発泡性が不充分であることが分かった。

10

15

実施例2

(試料7)

(1) 第1の接着剤層の作製

エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量175、東都化成株式会社製、商品名: YD-8125)45重量部およびクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量210、東都化成株式会社製、商品名Y

20

D C N - 7 0 3) 1 5 重量部、エポキシ樹脂の硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名：プライオーフェンL F 2 8 8 2) 4 0 重量部、高分子量化合物としてエポキシ基含有アクリル系重合体であるエポキシ基含有アクリルゴム（重量平均分子量1 0 0 万、グリシジル基含有反復単位3 重量%、T g - 7 °C、帝国化学産業株式会社製、商品名：H T R - 8 6 0 P - 3 D R (C)) 6 6 重量部、硬化促進剤としてイミダゾール系硬化促進剤（四国化成工業株式会社製、商品名：キュアゾール2 P Z - C N) 0 . 5 重量部からなる組成物に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、真空脱気した。この接着剤ワニスを、厚さ $75\text{ }\mu\text{m}$ の離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、9 0 °C 2 0 分間、次いで1 2 0 °Cで5 分間加熱乾燥して膜厚が $30\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜とし、第1の接着フィルムを作製した。D S C を用いて測定した硬化度は5 %であった。この接着フィルムを1 7 0 °Cで1 時間加熱硬化させた貯蔵弾性率は、2 5 °Cで6 0 0 MPa、2 6 0 °Cで5 MPa であった。

(2) 第2の接着剤層の作製

15 ポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布後、9 0 °Cで2 0 分間、次いで1 4 0 °Cで5 分間加熱乾燥した以外は、第1の接着剤層と同様にして、第2の接着フィルムを作製した。D S C を用いて測定した硬化度は1 5 %であった。

(3) 第1、第2の接着剤層の積層

20 第1、第2の接着剤層を積層し、ホットロールラミネータを用いて、温度1 0 0 °C、圧力0 . 3 MPa、速度0 . 2 m/min の条件で貼りあわせて、接着フィルムE 7 を作製した。なお、エポキシ樹脂とその硬化剤の合計重量Aと高分子化合物量Bとの比率A/Bは、1 . 5 2 であった。

(試料8)

(1) 第1の接着剤層の作製

25 エポキシ樹脂として臭素化フェノールノボラックのポリグリシジルエーテル（エポキシ当量2 8 5、日本化薬株式会社製、商品名：B R E N - S) 5 5 重量部、エポキシ樹脂の硬化剤として、臭素化フェノール樹脂（帝人化成株式会社製、商品名：ファイヤーガードF G 2 0 0 0) 4 0 . 8 重量部およびフェノールノボラック樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名：プライオーフェンL F

2882を使用) 5. 9重量部、高分子量化合物としてエポキシ基含有アクリル系重合体であるエポキシ基含有アクリルゴム(重量平均分子量100万、グリジルメタクリレートをモノマーとするエポキシ基含有反復単位3重量%、Tg-7°C、帝国化学産業株式会社製、商品名:HTR-860P-3DR(C))

5 4.4重量部、硬化促進剤としてイミダゾール系硬化促進剤(四国化成工業株式会社製、商品名:キュアゾール2PZ-CN)0.5重量部、フィラーとして三酸化ニアンチモン(日本精鉱株式会社製、商品名:PATOX-U)21重量部からなる組成物に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、真空脱気した。この接着剤ワニスを、厚さ75μmの離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、90°C20分間、次いで120°Cで5分間加熱乾燥して膜厚が30μmの塗膜とし、フィルム状の接着剤層を作製した。このフィルム状の接着剤層の残存溶媒量は、1.2重量%であった。また、このフィルム状の接着剤層を170°Cで1時間加熱硬化させた硬化物の貯蔵弾性率は、25°Cで1000MPa、260°Cで5MPaであった。

10 15 (2) 第2の接着剤層の作製

高分子量化合物の量を6.8重量部とした以外は、上記の第1の接着剤層と同様にして、第2の接着剤層を作製した。

(3) 第1、第2の接着剤層の積層

20 第1、第2の接着剤層を積層し、ホットロールラミネータを用いて、温度100°C、圧力0.3MPa、速度0.2m/minの条件で貼りあわせて、接着フィルムE8を作成した。なお、A/Bは、第1の接着剤層で2.31、第2の接着剤層で1.50であった。

25 得られた接着フィルムを用いて、半導体チップと厚み25μmのポリイミドフィルムを基材に用いた配線基板とを、表2に示した温度、圧力の条件で5秒間熱圧着し、170°Cで1時間加熱硬化させた接着フィルムを貼り合せた半導体装置サンプル(片面にはんだボールを形成)を作製した。このとき、接着フィルムのうち第1の接着剤層が半導体チップ側に、第2の接着剤層が回路付き基板に接するようにした。

前記半導体装置サンプルについて、埋め込み性、耐熱性、難燃性、耐湿性、発

泡の有無および可使期間を調べた。試験および評価方法は、実施例1と同様である。結果を表2に示す。

表2

評価項目	試料	
	7	8
貼付荷重 kPa	65	65
貼付温度 °C	160	160
埋め込み性	○	○
貫通孔、端部のしみ出し	○	○
耐熱性	耐リフロー性	○
	耐温度サイクル	○
耐湿性	○	○
発砲	○	○
可使期間	○	○

5 表2より、本発明の接着フィルムを多層化した試料7、8は、優れた性能を有していることが分かった。

実施例3

(試料9)

エポキシ樹脂としてエポキシ当量210のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、商品名：YDCN-703）55重量部、エポキシ樹脂硬化剤として水酸基当量175、吸水率1.8%、350°Cにおける加熱重量減少率4%のフェノール樹脂（三井化学（株）製、商品名：ミレックスXLC-LL）45重量部、シランカップリング剤として、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカ（株）製、商品名：NUCA-189）1.7重量部とおよび3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン（日本ユニカ（株）製、商品名：NUCA-1160）3.2重量部、フィラーとして平均粒径0.016μmの煙霧質シリカ（日本アエロジル（株）製、商品名：アエロジルR972）10重量部からなる組成物に、シクロヘキサンオノンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて90分混練した。

20 これに、グリシジル基含有反復単位を1重量%含む重量平均分子量80万のアクリルゴム70重量部、硬化促進剤として、1-シアノエチル-2-フェニルイ

ミダゾール（四国化成（株）製、商品名：キュアゾール2 P Z-CN）0.5重量部を混合し、真空脱気した。こうして作製したワニスを、離型処理した厚さ75μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、140°Cで5分間加熱乾燥して、膜厚が75μmのBステージ状態の塗膜を形成し、キャリアフィルムを備えた接着フィルムE9を作製した。

なお、作製した接着フィルムE9における、エポキシ樹脂と硬化剤の合計重量Aとアクリル共重合体の重量Bとの比率A/Bは、1.43であった。また、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤とアクリル共重合体の合計重量(A+B)に対するアクリル共重合体の重量(B)の重量分率(φ)は、0.41であった。

また、接着フィルム断面の海相の面積Xは0.34、島相の面積Yは0.66であり、その比X/Yは0.52であった。さらに、接着フィルムの表面部分の海相の面積比は0.65、表面から5μm位置のそれは0.40であり、接着フィルムの中心部（表面から37μm位置）もほぼ同様の0.34であった。
(試料10)

試料9のグリシジル基反復単位を1重量%含むアクリルゴムに代えて、グリシジル基反復単位を2重量%含むアクリルゴムを使用した以外は、試料9と同様にして、接着フィルムE10を作製した。A/Bは1.43、φは、0.41であった。

(試料11)

エポキシ樹脂としてエポキシ当量210のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、商品名：YDCN-703）64重量部、エポキシ樹脂硬化剤として水酸基当量118、吸水率4.4%、350°Cにおける加熱重量減少率18%のフェノール樹脂（大日本インキ（株）製、商品名：プライオーフェンLF2882）36重量部、およびグリシジル基反復単位を2重量%含むアクリルゴムを70重量部えた以外は、試料9と同様にして、接着フィルムE11を作製した。A/Bの比率は、1.43、φは、0.41であった。

(試料12)

試料9のグリシジル基反復単位を1重量%含むアクリルゴムを70重量部から40重量部にえた以外は、試料9と同様にして、接着フィルムE12を作製し

た。A/Bの比率は、2.5、 ϕ は、0.30であった。

また、接着フィルム断面の海相の面積Xは0.35、島相の面積Yは0.65であり、その比X/Yは0.54であった。さらに、接着フィルムの表面部分の海相の面積比は0.60、表面から5μm位置のそれは0.32であり、接着フィルムの中心部（表面から37μm位置）もほぼ同様の0.35であった。

5 (試料13)

試料11におけるフィラーR972を使用せず、またビーズミルを用いて混練を行なわなかった以外は、試料11と同様にして、接着フィルムE13を作製した。A/Bの比率は、1.43、 ϕ は、0.41であった。

10 (試料14)

試料11における煙霧質シリカフィラーR972に代えて、平均粒径0.9μmのシリカ（アドマテックス（株）製、商品名：SO25）を使用した以外は、試料11と同様にして、接着フィルムE14を作成した。A/Bの比率は、1.43、 ϕ は、0.41であった。

15 (試料15)

エポキシ樹脂として、エポキシ当量210のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、商品名：YDCN-703）28重量部およびエポキシ当量173のビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、商品名：YD-81257）、エポキシ樹脂硬化剤として、水酸基当量175、吸水率1.8%、350°Cにおける加熱重量減少率4%のフェノール樹脂（三井化学（株）製、商品名：ミレックスXLCLL）26重量部および水酸基当量118、吸水率4.4%、350°Cにおける加熱重量減少率18%のフェノール樹脂（大日本インキ（株）製、商品名：プライオーフェンLF2882）18重量部を加えた以外は、試料12と同様にして、接着フィルムE15を作製した。

25 A/Bの比率は、2.5、 ϕ は、0.30であった。

こうして作製した接着フィルムE9～E15について、二相構造の海相、島相の面積、その面積比を調査するとともに、フロー量の半減期、ピール強度、引張弾性率、はんだ耐熱性、耐PCT性、耐リフロー性、およびポリイミド積層物の吸湿剥離性を評価した。

なお、フロー量の半減期の測定は、Bステージ状態のフィルムで行い、その他の評価は、Cステージ状態のフィルムについて行った。接着フィルムまたは接着フィルムとポリイミドフィルムの貼着材は、170°Cで1時間、次いで150°Cで4時間加熱乾燥して、樹脂を完全硬化させ、Cステージ状態とした。

5 ここで、フロー量の半減期、ピール強度、引張弾性率、耐リフロー性、およびポリイミド積層物の吸湿剥離性の試験方法および評価方法は、前記した通りである。

10 はんだ耐熱性は、サンプルを240°Cまたは260°Cのはんだ槽中に浮かべ、40秒未満で膨れが発生したものを×、40秒以上120秒未満で膨れが発生したものを○、120秒以上で膨れが発生しなかったものを◎とした。また、耐PCT性評価は、温度121°C、湿度100%、2気圧の雰囲気(プレッシャークッカーテスト:PCT処理)で、100時間ごとに接着部剤の剥離を観察することにより行った。接着部剤の剥離の認められなかったものを○、剥離のあったものを×とした。

15 二相構造および評価試験の結果を表3に示す。

表3

評価項目	評価 条件 °C	試料						
		9	10	11	12	13	14	15
二相構造	海相面積X	0.34	0.35	0.27	0.35	0.33	0.35	0.28
	島相面積Y	0.66	0.65	0.73	0.65	0.67	0.65	0.72
	X/Y	0.52	0.54	0.37	0.54	0.49	0.54	0.39
フロー量の初期値 μm	160	1200	1100	1200	1300	1200	1200	900
フロー量の半減期 h	60	35	35	35	30	40	40	30
ピール強度 N/m	240	50	50	55	55	55	55	55
引張弾性率 MPa	240	30	30	30	30	44	20	44
はんだ耐熱性	240	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	260	○	○	○	○	○	○	○
耐PCT性		○	○	○	○	○	○	○
耐リフロー性	245	○	○	○	○	○	○	○
ポリイミド積層物の吸湿剥離	260	○	○	○	○	○	○	○
フェノール樹脂の吸湿率 %		1.8	1.8	4.4	1.8	1.8	1.8	1.8

さらに、作製した接着フィルムを室温（25°C）で2ヶ月間放置した後、ピール強度、弾性率、耐リフロー試験、PCT性評価およびポリイミド積層物の吸湿剥離性を上記試験方法により評価した。結果を表4に示す。

5

表4

評価項目	評価条件 °C	試料						
		9	10	11	12	13	14	15
ピール強度 N/m	240	35	35	35	35	35	35	35
引張弾性率 MPa	240	30	30	30	30	40	20	44
はんだ耐熱性	240	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	260	○	×	○	×	×	×	×
耐PCT性		○	○	○	○	○	○	○
耐リフロー性	245	○	○	○	○	○	○	○
ポリイミド積層物の吸湿剥離	260	○	○	○	○	○	○	○

試料E9～E15は、エポキシ基含有反復単位を0.5～2.7重量%含む、重量平均分子量が10万以上であるエポキシ基含有アクリル共重合体を用いて作製した接着フィルムである。ここで、エポキシ樹脂と硬化剤の合計重量Aとアクリル共重合体の重量Bとの比率A/Bが、1.4である試料9および試料10、13、14、ならびにA/Bが2.5である試料12、15は、半減期（H、時間）と、φ、すなわちアクリル共重合体の重量（B）に対するエポキシ樹脂と硬化剤とアクリル共重合体の重量（A+B）との関係が、式 $H \geq 140 \times \phi^2$ を満たしており、保存安定性は良好である。また、これらは、吸湿はんだ耐熱性、耐PCTともに良好である。さらに、これらの接着フィルムは、室温で2ヶ月以上放置した後においても、260°Cはんだ耐熱性においてのみ特性値の低下が認められるものの、240°Cはんだ耐熱性は依然として良好であり、さらに他の特性値に大きな変化が認められず、保存安定性がきわめて高いことがわかる。

実施例4

20 (試料16)

エポキシ樹脂としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成株式会社

5 製、商品名：YDCN-703) 42重量部、エポキシ樹脂の硬化剤として、
フェノールノボラック樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名：プライ
オーフェンLF2882) 12重量部およびフェノール樹脂（三井化学工業株式
会社製、商品名：XLC-LL) 18重量部、高分子量化合物としてエポキシ基
含有アクリルゴム（帝国化学産業株式会社製、商品名：HTR-860P-3)
44重量部、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール
（四国化成工業株式会社製、商品名：キュアゾール2PZ-CN) 0.025重
量部、カップリング剤として、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン1重
量部および3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン2重量部、フィラーとして
10 平均粒径0.016μmの煙霧質シリカ（日本エロジル（株）製、商品名：ア
エロジルR972) 5.3重量部に、溶剤のメチルエチルケトンを加えて、攪拌
溶解し、樹脂ワニスとした。このワニスを、ポリエチレンテレフタレートフィル
ム上に塗布し、90°Cで20分間加熱乾燥し、次いで120°Cで5分間加熱乾燥
し、厚み約50μmのBステージの接着フィルムE16を作製した。なお、A/
15 Bは1.64であった。

(試料17)

20 試料16のエポキシ基含有アクリルゴム（HTR-860P-3)の配合量を
44重量部から31重量部に変更した以外は、試料16と同様にして樹脂ワニス
を作製した。このワニスをポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、
90°Cで5分間加熱乾燥し、次いで140°Cで5分間加熱乾燥し、厚み約50
μmの接着フィルムE17を作製した。なお、A/Bは2.32であった。

(比較試料3)

25 エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ株
式会社製、商品名：エピコート828) 30重量部、硬化剤として、クレゾール
ノボラック型エポキシ樹脂（住友化学工業株式会社製、商品名：ESCN
195) 10重量部およびフェノールノボラック樹脂（大日本インキ化学工業株
式会社製、商品名：プライオーフェンLF2882) 25重量部、エポキシ基含
有アクリルゴム（帝国化学産業株式会社製、商品名：HTR-860P-3)
150重量部、硬化促進剤として1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール

(四国化成工業株式会社製、商品名：2 P Z - CN) 0.5 重量部、カップリング剤として、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランおよび3-ウレイドプロピルトリメトキシシランを各々 2 重量部に、溶剤のメチルエチルケトンを加えて、攪拌溶解し、樹脂ワニスとした。このワニスを、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、90°Cで 20 分間加熱乾燥し、次いで 140°Cで 5 分間加熱乾燥し、厚み約 50 μm の接着フィルム C3 を作製した。なお、A/B は 0.43 であった。

(比較試料 4)

試料 16 で作製した樹脂ワニスをポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、90°Cで 20 分間加熱乾燥し、次いで 160°Cで 5 分間加熱乾燥し、厚み約 50 μm の接着フィルム C4 を作製した。

(比較試料 5)

試料 16 で作製した樹脂ワニスをポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、90°Cで 20 分間加熱乾燥し、次いで 100°Cで 5 分間加熱乾燥し、厚み約 50 μm の接着フィルム C5 を作製した。

(比較試料 6)

試料 17 で作製した樹脂ワニスをポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、90°Cで 20 分間加熱乾燥し、次いで 100°Cで 5 分間加熱乾燥し、厚み約 50 μm の接着フィルム C6 を作製した。

(比較試料 7)

試料 17 で作製した樹脂ワニスをポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、90°Cで 25 分間加熱乾燥し、厚み約 50 μm の接着フィルム C7 を作製した。

作製した接着フィルムについて、B ステージでのフィルムの物性、硬化物の物性、圧着性と作業性の評価、および信頼性の評価を行った。結果を、表 5～表 8 に示す。なお、フィルムおよび加熱硬化物の物性値の測定方法ならびに圧着性、作業性の評価および信頼性の評価は、以下の方法で行った。

B ステージの接着フィルムの溶融粘度は以下の方法で測定した。

接着フィルムを 8 枚ラミネートし、厚み約 400 μm の接着フィルムを作製し

た。この接着フィルムを直径 11.3 mm の円形に打ち抜き、設定温度において荷重 2.5 kgf で 5 秒間加圧し、加圧前後の接着フィルムの厚みから、前述の式 (4) を用いて、溶融粘度を算出した。接着フィルムのタック荷重は、RHESCA 社製タッキング試験機を用いて、JIS Z 0237-1991 参考欄に記載の方法により 25°C で測定した。測定条件は、プローブ径 5.1 φ mm、引きはがし速度 10 mm/秒、接触荷重 100 gf/cm²、接触時間 1.0 秒で行った。接着フィルムの残存揮発分は、接着フィルムの 170°C/1 h の硬化前後の重量から、下記式 (2) を用いて算出した。

$$\text{残存揮発分 (\%)} = [(\text{硬化前のフィルム重量} - \text{硬化後のフィルム重量}) / \text{硬化前のフィルム重量}] \times 100 \quad (2)$$

接着フィルム硬化物の物性は、B ステージの接着フィルムを 170°C で 1 時間加熱硬化させたサンプルを用いて測定した。貯蔵弾性率は、動的粘弹性測定装置（レオロジ社製、DVE-V4）を用いて、サンプルサイズ：長さ 20 mm、幅 4 mm、膜厚 60 μm、昇温速度 5°C/分、引張りモード、10 Hz、自動静荷重の条件で測定した。また熱膨張係数は、熱膨張率測定機（真空理工（株）製、TM-7000）を用いて測定し、-65～150°C の平均熱膨張係数を求めた。

接着フィルムのラミネート性、圧着性は以下の方法で評価した。

接着フィルムを 280 μm 厚のウエハの裏面に、温度 100°C、線圧 1 MPa、速度 0.2 m/分の条件でラミネートした。この時、接着フィルムがウエハ端部からはみ出しウエハ表面まで達した場合を、ラミネート性不良と判断した。さらにダイシングテープ（古河電工株式会社製、商品名：UC-334EP）を室温でラミネートした後、接着フィルム付きウエハを 7.0 × 9.0 mm に切断し、紫外線（高圧水銀灯）をダイシングテープに 500 mJ/cm² で照射した後、ダイシングテープを剥離して接着フィルム付き半導体チップとした。これを表 6 に示した条件で配線付き外部接続部材へ熱圧着し、空隙が接着フィルム全体の面積に対して 10% 以内、またはチップ端からのみ出しが 50 μm 以内の場合を、圧着性良好と判断した。

また硬化時の発泡は、接着フィルムを外部接続部材へ圧着し、オープンで 170°C/1 時間硬化した後に、顕微鏡でフィルム断面を観察し、微細な空隙が

ある場合を発泡ありと判断した。外部接続部材には、配線層の配線幅 30 μm、最狭配線間幅 40 μm、配線層厚み 20 μm、厚み 50 μm のポリイミド系フィルムからなる貫通孔付きの TAB テープを用いた。圧着条件は加圧時間を 1 秒間および 3 秒間とし、温度を 140～180 °C、圧着圧力を 0.05～0.2 MPa の範囲で行った。ダイシングテープとの剥離性は、接着フィルムと露光後のダイシングテープとの室温でのピール強度を測定し、40 gf/cm 以上の場合を剥離困難と判断した。

信頼性は、上記の半導体チップ付き外部接続部材を封止用樹脂（日立化成工業株式会社製、商品名：CEL-9120）で封止して作製した半導体パッケージを用いて評価した。信頼性項目としては、耐リフロー性、耐 PCT 性および耐温度サイクル性を評価した。耐リフロー性は、作製した半導体パッケージを 85 °C、85 % の雰囲気で 24 時間吸湿した後、赤外線リフロー装置で半導体パッケージ表面の最大到達温度が 265 °C で 10 秒間となる条件で 3 回処理を行った後、超音波探査探傷装置で半導体パッケージ内部を検査し、接着界面の剥離やクラックなどを評価した。耐 PCT 性は、リフロー処理した半導体パッケージを、121 °C、100 % の雰囲気で 200 時間処理した後、同様に接着界面の剥離や外部接続部材の貫通孔から接着フィルム樹脂のしみ出しの有無を評価した。耐温度サイクル性は、半導体パッケージを -55 °C～125 °C で 15 分間の雰囲気で処理した後、超音波探査探傷装置で半導体パッケージ内部を検査し、接着界面の剥離やクラックなどを評価した。

表 5

試 料	溶融粘度 (Pa·s)				粘度比 100°C/ 180°C	タック 荷重 (gf)	残存 揮発分 (%)
	100°C	140°C	160°C	180°C			
試料 16	360000	11000	4200	1000	350	6	2.2
試料 17	33000	2200	740	320	100	4	1.8
比較試料 3	11000000	2800000	1400000	790000	14	10	0.5
比較試料 4	990000	360000	200000	110000	9	4	1.4
比較試料 5	350000	6600	2500	620	570	18	3.5
比較試料 6	5900	470	230	67	88	22	8.6
比較試料 7	4000	320	160	50	80	—	—

表6 接着フィルム硬化物の物性

試 料	弾性率 (MPa)		平均熱膨張係数 (ppm/°C) -65~150°C
	25°C	250°C	
試料 16	800	12	125
試料 17	1300	3	102
比較試料 3	190	3	112
比較試料 4	800	12	125
比較試料 5	900	15	105
比較試料 6	1000	2	110
比較試料 7	800	3	108

表7 接着材フィルム作業性及び圧着性

試料	ラミネート 性	圧着性：圧着圧力／圧着時間 (下段：圧着温度)						ダインシング テープとの 剥離性	硬化時 の発泡		
		0.05MPa/1s		0.2MPa/1s		0.2MPa/3s					
		140°C	180°C	140°C	180°C	140°C	180°C				
試料 16	良好	×	×	×	○	○	○	良好	なし		
試料 17	良好	×	○	○	○	○	○	良好	なし		
比較試料 3	良好	×	×	×	×	×	×	良好	なし		
比較試料 4	空隙あり	×	×	×	×	×	×	良好	なし		
比較試料 5	良好	×	○	×	○	—	—	良好	発砲 あり		
比較試料 6	はみ出し あり	×	○	○	○	—	—	剥離 不可	発砲 あり		
比較試料 7	はみ出し あり	×	○	○	△	—	—	—	—		

○：圧着性良好、△：はみ出し過剰、×：圧着性不良（空隙あり）

表8 接着フィルムを用い作製した半導体パッケージの信頼性

	耐リフロー性 ¹⁾	耐 PCT 性 ²⁾	耐温度 サイクル性 ¹⁾
	245°C	260°C	
試料 16	良好	良好	良好
試料 17	良好	良好	良好
比較試料 3	良好	良好	良好
比較試料 4	良好	良好	良好
比較試料 5	接着フィルム 凝集破壊	接着フィルム 凝集破壊	—
比較試料 6	接着フィルム 凝集破壊	接着フィルム 凝集破壊	—

1) 良好：界面のはく離、クラック等なし、

2) 良好：外部接続部材の貫通孔から接着フィルム樹脂のはみ出しなし。

5 表5～8より、本発明の接着フィルムは、100°C以下の溶融粘度が $1 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上、圧着温度での溶融粘度が $5 \times 10 \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、タック荷重が2～20gf、残存揮発分が3%以下を有し、0.01～0.5MPaの小さな圧着圧力で、半導体チップとこれを搭載する配線付き外部接続用部材と、接着界面に空隙を残存させることなく、また端部のしみ出しを発生することなく、接続10 することができる事が分かった。したがって、本発明は、圧着性、作業性および信頼性に優れた接着フィルムを提供することができる。

産業上の利用可能性

本発明の、エポキシ樹脂と硬化剤の合計重量Aと高分子量化合物の重量Bとの比率A/Bが、1を超える10以下である接着剤組成物は、上記したように、優れた耐吸湿特性、耐リフロー性、および耐熱特性を有する接着剤組成物である。また硬化剤として、一般式(I)に示す吸湿性の低いフェノール樹脂を用いることで、耐吸湿性をより向上させることができる。また、高分子量化合物として、アクリル共重合体を用いることで、架橋構造を形成して耐リフロー性に優れる接着剤を得ることができる。さらに、このアクリル共重合体は、エポキシ樹脂と相溶20

しないので、硬化後に、二相に分離し、アクリル樹脂の耐リフロー性ならびにエポキシ樹脂の耐熱性が有効に発現された優れた接着剤を得ることができる。さらに、所望により無機フィラーを添加することにより、高温の弾性率が高く、高温のピール強度が高くなり、リフロークラック防止効果が働き耐リフロー性に優れる接着剤を得ることができる。

また、本発明の接着剤組成物を用いることによって、上記の特性に加えて、保存安定性に優れた接着フィルムを製造することができる。特に、寿命（ライフ）が短かった反応性ゴム系接着剤を改良し、これにより、従来は購入後早期に使用する必要があったところを、2月間以上室温に放置することができ、接着フィルムの製造性の制限を大幅に緩和した効果は大きい。

また、本発明の接着剤組成物から製造される接着フィルムは、小さな圧着圧力で、半導体チップとこれを搭載する配線付き外部接続用部材を接続することができるので、圧着性、作業性および信頼性に優れるものである。

さらに、本発明の接着フィルムを用いた半導体搭載用配線基板および半導体装置は、半導体搭載用基板に熱膨張係数の差が大きい半導体チップを実装する場合に必要な耐熱性、耐湿性を有するものである。

請求の範囲

1. (a) エポキシ樹脂、(b) 硬化剤、および(c) 重量平均分子量が10万以上の高分子量化合物を含み、(a) エポキシ樹脂と(b) 硬化剤の合計重量をAとし、(c) 高分子量化合物の重量をBとしたとき、その比率A/Bが、1を超える10以下であることを特徴とする接着剤組成物。

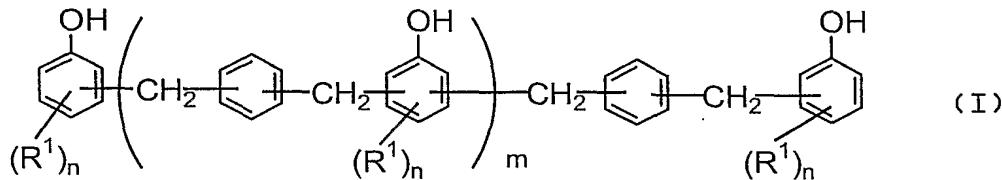
2. 接着剤組成物が、60°C熱処理後の樹脂フロー量の半減期(H、時間)と、(a) エポキシ樹脂と(b) 脂硬化剤と(c) 高分子量化合物の合計重量に対する(c) 高分子量化合物の重量分率(ϕ)とが、 $H \geq 140 \times \phi^2$ の関係を満たす、請求の範囲第1項記載の接着剤組成物。

3. (a) エポキシ樹脂が、環球式で測定した軟化点が50°C以上の固体エポキシ樹脂である、請求の範囲第1項または第2項記載の接着剤組成物。

4. (a) エポキシ樹脂または(b) 硬化剤の少なくとも一方が、臭素原子を有する化合物である、請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の接着剤組成物。

5. (b) 硬化剤が、水酸基当量150g/eq以上のフェノール樹脂である、請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の接着剤組成物。

6. (b) 硬化剤が、下記一般式(I)：



(式中、

R^1 は、それぞれ、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖若しくは分岐アルキル基、環状アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、またはアリール基を表し、nは、1～3の整数を表し、そしてmは、0～50の整数を表す)

で示されるフェノール樹脂である、請求の範囲第5項記載の接着剤組成物。

7. (c) 高分子量化合物が、エポキシ樹脂と非相溶性であるエポキシ基含有ア

クリル共重合体である、請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の接着剤組成物。

8. エポキシ基含有アクリル共重合体が、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレート反復単位を0.5～6.0重量%含む、請求の範囲第7項に記載の接着剤組成物。
5

9. エポキシ基含有アクリル共重合体が、ガラス転移温度が−50°C～0°Cである、請求の範囲第7項または第8項に記載の接着剤組成物。

10. (a) エポキシ樹脂および(b) 硬化剤の合計100重量部に対して、硬化促進剤を0.1～5重量部含有する、請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の接着剤組成物。
10

11. さらに(d) フィラーを含有する請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の接着剤組成物。

12. (d) フィラーが、0.005 μm～0.1 μm の平均粒径を有するフィラーである、請求の範囲第11項記載の接着剤組成物。
15

13. (d) フィラーが無機フィラーであり、無機フィラーを樹脂体積100部に対して1～50体積部含有する、請求の範囲第11項または第12項に記載の接着剤組成物。

14. (d) 無機フィラーが、表面を有機物でコーティングされたフィラーである、請求の範囲第11項～第13項のいずれかに記載の接着剤組成物。
20

15. (d) フィラーが、水との接触角が0度～100度のフィラーである、請求の範囲第11項～第14項のいずれかに記載の接着剤組成物。

16. 240°Cでの引張弾性率が1～10 MPa である、請求の範囲第1項～第15項のいずれかに記載の接着剤組成物。
25

17. 硬化した段階での断面において、接着剤組成物の成分が海相と島相の二相に分離しており、かつ海相の面積をXとし、島相の面積をYとすると、その比率X/Yが、0.1～1.0であることを特徴とする接着剤組成物。

18. 硬化した段階での断面において、表面における海相の面積比率が、表面から5 μm 位置における海相の面積比率よりも大きいものである、請求の範囲第23項記載の接着剤組成物。

19. (i) 請求の範囲第1項～第18項のいずれかに記載の接着剤組成物を溶媒存在下または非存在下で混合、混練しワニスを製造する工程、

(ii) 得られたワニスを基材フィルム上に塗布する工程、

5 (iii) ワニスを塗布した基材フィルムを乾燥し、Bステージ状態の接着フィルムを得る工程、

を含むことを特徴とする接着フィルムの製造方法。

20. 請求の範囲第1項～第18項のいずれかに記載の接着剤組成物をフィルム状に形成した接着フィルム。

21. 半導体チップと半導体搭載用基板または半導体チップ同士を接続する接着10 フィルムであって、0.01～0.5 MPa の圧着圧力で熱圧着し得ることを特徴とする接着フィルム。

22. 半導体チップと半導体搭載用基板または半導体チップ同士を接続する接着フィルムであって、圧着温度での溶融粘度が $5 \times 10 \sim 1 \times 10^5$ Pa·s の範囲にあることを特徴とする接着フィルム。

15 23. 半導体チップと半導体搭載用基板または半導体チップ同士を接続する接着 フィルムであって、圧着圧力 (F)、圧着時間 (t)、および圧着温度での溶融粘 度 (η) が、下記式の関係を満たす条件で熱圧着し得ることを特徴とする接着 フィルム。

$$1 \times 10 \leq F \text{ (Pa)} \cdot t \text{ (s)} / \eta \text{ (Pa} \cdot \text{s)} \leq 5 \times 10^3$$

20 24. 半導体チップと半導体搭載用基板または半導体チップ同士を接続する接着 フィルムであって、プローブタック試験法で測定した 25 °C でのタック荷重が 2～20 gf の範囲にあることを特徴する接着フィルム。

25 25. 硬化した段階での断面において、接着剤組成物の成分が海相と島相の二相に分離しており、かつ海相の面積を X とし、島相の面積を Y とすると、その比率 X/Y が、0.1～1.0 であることを特徴とする接着フィルム。

26. 下記 (I)～(IV) の少なくとも一つを満たす請求の範囲第20項記載の接着フィルム。

(I) 0.01～0.5 MPa の圧着圧力で、半導体チップと半導体搭載用基板または半導体チップ同士を熱圧着し得る。

(II) 圧着温度での溶融粘度が $5 \times 10 \sim 1 \times 10^5$ Pa·s の範囲にある。

(III) プローブタック試験法で測定した 25°C でのタック荷重が 2 ~ 20 gf の範囲にある。

5 (IV) 硬化した段階での断面において、接着剤組成物の成分が海相と島相の二相に分離しており、かつ海相の面積を X とし、島相の面積を Y とすると、その比率 X/Y が、0.1 ~ 1.0 である。

27. 硬化した段階での断面において、表面における海相の面積比率が、表面から 5 μm 位置における海相の面積比率よりも大きいものである、請求の範囲第 25 項または第 26 項記載の接着フィルム。

10 28. 100°C 以下の溶融粘度が 1×10^4 Pa·s 以上である、請求の範囲第 20 項～第 27 項のいずれかに記載の接着フィルム。

29. 100°C 以下の溶融粘度と圧着温度における溶融粘度の比率が、 $1 \times 10 \sim 1 \times 10^3$ の範囲にある、請求の範囲第 28 項記載の接着フィルム。

15 30. 240°C のピール強度が 50 N/m 以上である、請求の範囲第 20 項～第 29 項のいずれかに記載の接着フィルム。

31. -65 ~ 150°C の平均熱膨張係数が 50 ~ 150 ppm/°C である、請求の範囲第 20 項～第 30 項のいずれかに記載の接着フィルム。

32. 25°C で 20 ~ 2000 MPa および 260°C で 3 ~ 50 MPa の貯蔵弾性率である、請求の範囲第 20 項～第 31 項のいずれかに記載の接着フィルム。

20 33. 残存揮発分が 3.0% 以下である、請求の範囲第 20 項～第 32 項のいずれかに記載の接着フィルム。

34. 吸湿処理後の 260°C 热処理時に、積層硬化物中に直径 2 mm 以上の剥離が生じない、請求の範囲第 20 項～第 33 項のいずれかに記載の接着フィルム。

25 35. 接着フィルム層の厚さが 10 ~ 200 μm である、請求の範囲第 20 項～第 34 項のいずれかに記載の接着フィルム。

36. 請求の範囲第 20 項～第 35 項のいずれかに記載の接着フィルムを二層積層した接着フィルムであって、第一の接着フィルム層の示差走査熱分析 (DSC) による硬化度が 0 ~ 40% の範囲にあり、第二の接着フィルム層は、高分子量成分の重量部による配合量が第一の接着フィルム層より 10 重量部以上大きい

か、またはD S Cによる硬化度が第一の接着フィルム層の硬化度より5%以上大きいものである接着フィルム。

37. 配線基板の半導体搭載面に、請求の範囲第36項記載の接着フィルムを、第二の接着フィルム層の面が基板に接するように配設した接着フィルム付き半導体搭載用配線基板。 ·

38. 半導体チップに、請求の範囲第36項記載の接着フィルムを、第一の接着フィルム層の面が半導体チップに接するように配設した接着フィルム付き半導体チップ。

39. 半導体チップと回路付き基板または回路付きフィルムを、請求の範囲第36項記載の接着フィルムを介して接着する構造を有する半導体装置であって、第一の接着剤層の面が半導体チップに、第二の接着剤層の面が回路付き基板または回路付きフィルムに接して配設した半導体装置。

40. 基材フィルムの片面または両面に、直接または他の層を介して、請求の範囲第20項～第36項のいずれかに記載の接着フィルムが積層した基材付き接着フィルム。

41. さらにその片面または両面に、接着フィルムを保護する層を有する、請求の範囲第40項記載の基材付き接着フィルム。

42. 基材フィルムが耐熱性フィルムである、請求の範囲第40項または第41項記載の基材付き接着フィルム。

43. 基材フィルムが、ガラス転移温度が200°C以上のフィルムである、請求の範囲第40項～第42項のいずれかに記載の基材付き接着フィルム。

44. 配線基板の半導体チップ搭載面に、請求の範囲第20項～第36項、第40項～第43項のいずれかに記載の接着フィルムまたは基材付き接着フィルムを配設した、接着フィルム付き半導体搭載用配線基板。

45. 半導体チップに、請求の範囲第20項～第36項、第40項～第43項のいずれかに記載の接着フィルムまたは基材付き接着フィルムを配設した、接着フィルム付き半導体チップ。

46. (1) 半導体チップが形成されたウェハの裏面に、請求の範囲第20項～第36項、第40項～第43項のいずれかに記載の接着フィルムまたは基材付き

接着フィルムをラミネートする工程、

(2) ラミネートした接着フィルム上または基材付き接着フィルム上にダイシングテープをラミネートする工程、

(3) ラミネートしたウエハおよび接着フィルムまたは基材付き接着フィルムを
5 一体に切断する工程、

(4) ダイシングテープを剥離し、接着フィルム付き半導体チップを形成する工
程、

(5) 接着フィルム付き半導体チップを、配線付き外部接続用配線部材または別
の半導体チップに熱圧着する工程、

10 を備えた半導体装置の製造方法。

47. 半導体搭載用配線基板に、請求の範囲第20項～第36項、第40項～第
43項のいずれかに記載の接着フィルムまたは基材付き接着フィルムを介して、
半導体チップを搭載した半導体装置。

48. 半導体搭載用配線基板の片面または両面に、複数個の半導体チップを重ね
15 た構造を有する半導体装置において、半導体搭載用配線基板と半導体チップとの
間または半導体チップ同士の間の少なくとも一つの接着に、請求の範囲第
20項～第36項、第40項～第43項のいずれかに記載の接着フィルムまたは
基材付き接着フィルムを用いる半導体装置。

49. 半導体搭載用配線基板が有機基板である、請求の範囲第48項記載の半導
20 体装置。

50. 温度85°C、相対湿度85%中で168時間吸湿処理後に、260°Cのリ
フロー炉を通す工程において、接着剤層と半導体チップとの間に、直径1mm以上
の剥離が生じない、請求の範囲第47項記載の半導体装置。

1 / 3

図 1

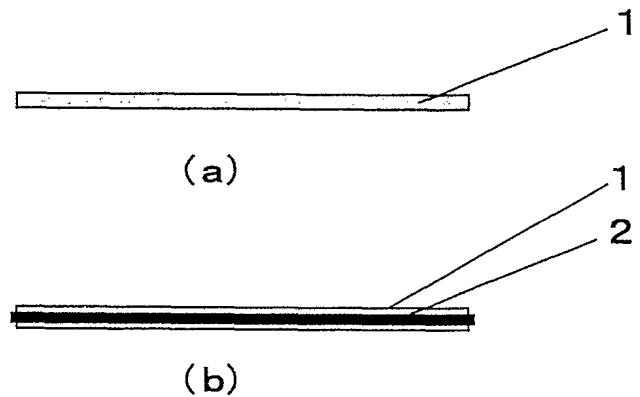


図 2

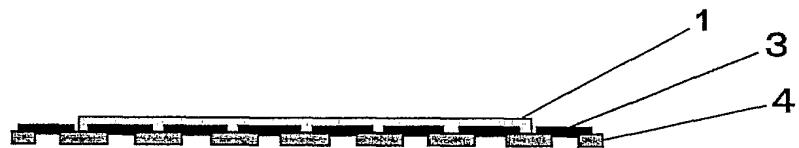
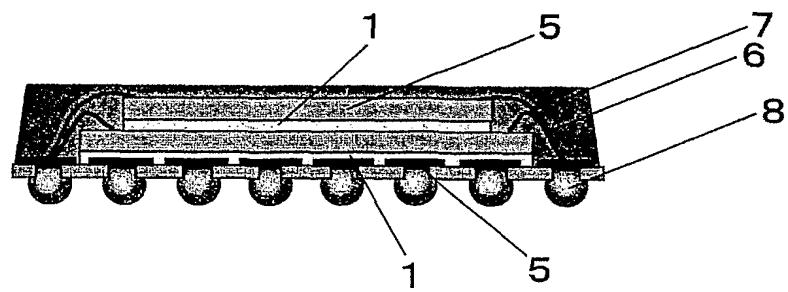
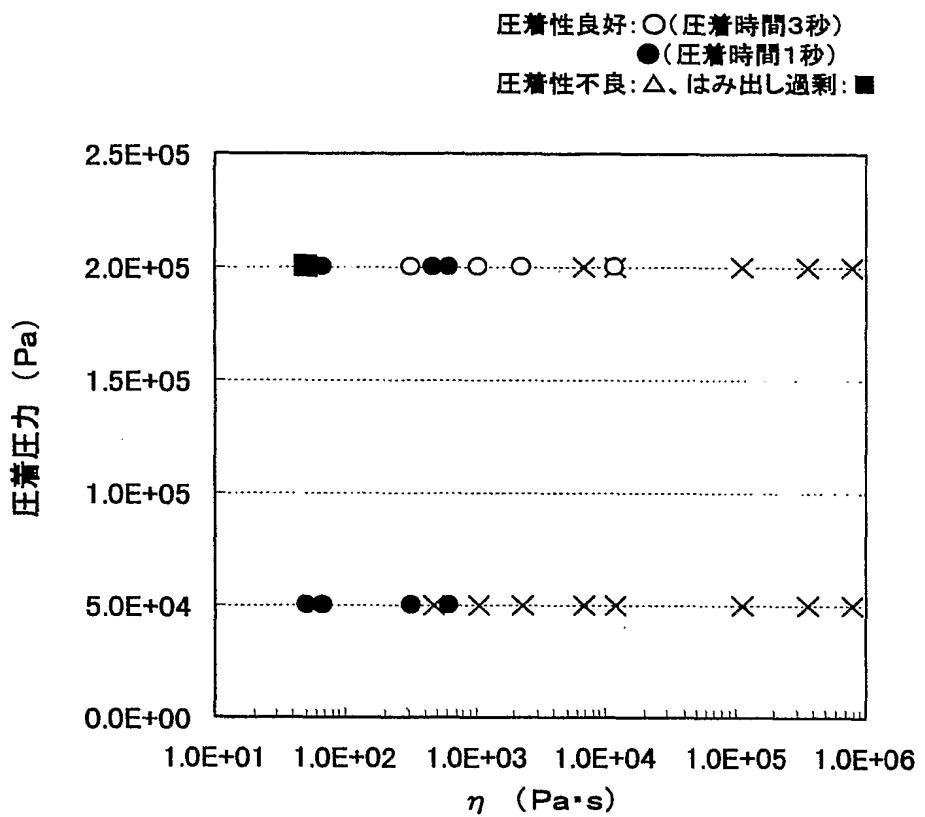


図 3



2 / 3

図 4



3 / 3

図 5

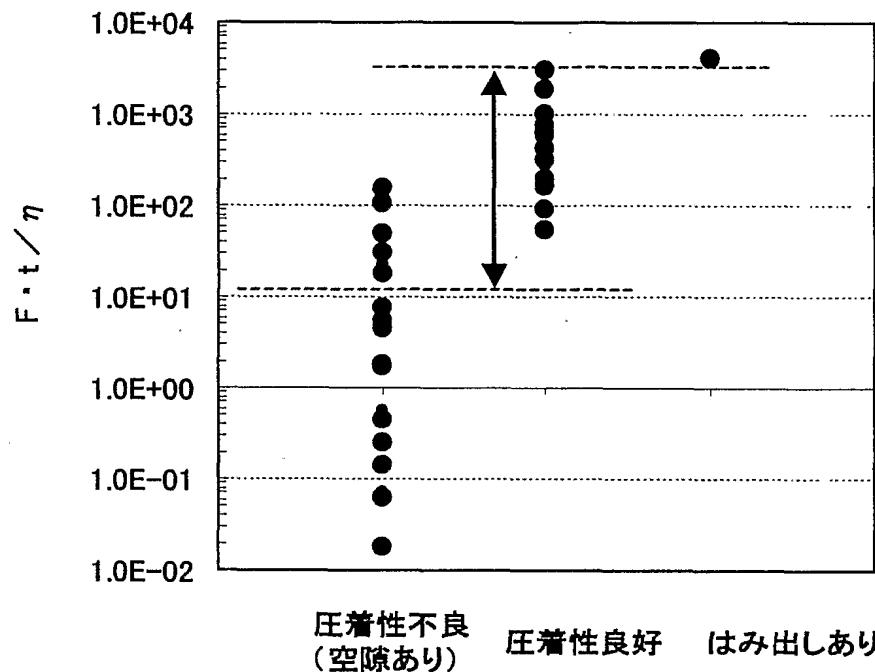
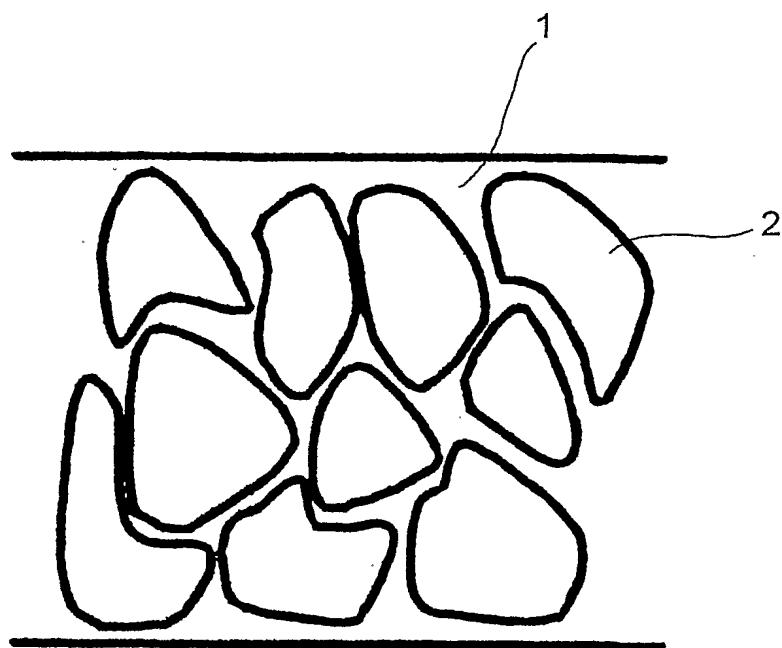


図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09J163/00, 7/00, H01L21/52, 23/14, H05K3/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09J163/00, 7/00, H01L21/52, 23/14, H05K3/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-209724, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 August, 1999 (03.08.99), Claims; working example (Family: none)	1-35, 40-50 36-39
X	JP, 9-298369, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 18 November, 1997 (18.11.97), Claims; working example (Family: none)	1-3, 5-35, 40-50
Y		4, 36-39
X	EP, 819747, A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 January, 1998 (21.01.98), Claims; working example, & US, 5965269, A & WO, 96/31574, A1	1-3, 5-35, 40-50
Y		4, 36-39
Y	JP, 3-181580, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 07 August, 1991 (07.08.91), Claims; working example (Family: none)	4
Y	JP, 61-235150, A (Nitsukan Kogyo K.K.), 20 October, 1986 (20.10.86), Claims (Family: none)	36-39

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 May, 2001 (30.05.01)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2001 (26.06.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02716

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 11-260838, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 September, 1999 (24.09.99), Claims; working example (Family: none)	1-50

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/02716

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl⁷ C09J163/00, 7/00, H01L21/52, 23/14, H05K3/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl⁷ C09J163/00, 7/00, H01L21/52, 23/14, H05K3/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-209724, A(日立化成工業株式会社), 3. 8月. 1999(03. 08. 99), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-35, 40-50 36-39
X	JP, 9-298369, A(日立化成工業株式会社), 18. 11月. 1997(18. 11. 97), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-3, 5-35, 40-50 4, 36-39
X	EP, 819747, A1(HITACHI CHEMICAL CO., LTD.), 21. 1月. 1998(21. 01. 98), 特許請求の範囲, 実施例&US, 5965269, A&WO, 96/31574, A1	1-3, 5-35, 40-50 4, 36-39
Y		

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 05. 01

国際調査報告の発送日

26.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

近藤 政克

印

4V 9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 3-181580, A(日立化成工業株式会社), 7. 8月. 1991(07. 08. 91), 特許請求の範囲, 実施例(アミラーなし)	4
Y	JP, 61-235150, A(ニッカン工業株式会社), 20. 10月. 1986(20. 10. 86), 特許請求の範囲(アミラーなし)	36-39
Y	JP, 11-260838, A(日立化成工業株式会社); 24. 9月. 1999(24. 09. 99), 特許請求の範囲, 実施例(アミラーなし)	1-50